



Wachstum, thermische Entwicklung und Phasentransformationen von NTCDA und Tetracen auf der Ag(111)-Oberfläche

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Diplom-Physikerin
Carolin Rebecca Braatz

aus Gießen

Marburg/Lahn, 2013

Erstgutachter: Prof. Dr. Peter Jakob

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfram Heimbrot

Als Dissertation angenommen: 5. 3. 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 4. 2014

Hochschulkennziffer: 1180

Seht ihr den Mond dort stehen
Er ist nur halb zu sehen
Und ist doch rund und schön
So sind wohl manche Sachen
Die wir getrost verlachen
Weil unsere Augen sie nicht seh'n

- Matthias Claudius -

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	IRAS	3
2.1.1	Absorption von Infrarotstrahlung	3
2.1.2	Lichtreflexion an Oberflächen	4
2.1.3	Oberflächen-Auswahlregel	5
2.1.4	Versuchsanordnung und Datenverarbeitung	6
2.2	SPA-LEED	11
2.3	TPD	12
2.3.1	QMS	13
2.4	Dichtefunktionaltheorie	13
3	Experimentelles	17
3.1	Experimenteller Aufbau	17
3.1.1	Pumpensystem	17
3.1.2	Probe	18
3.1.3	IRAS	19
3.1.4	SPA-LEED	19
3.1.5	QMS	20
3.1.6	Verdampfer	20
3.1.7	GDS	21
3.2	Notwendige Ergänzungen für das Arbeiten mit Tetracen	21
4	Einführung in die verwendeten Materialsysteme	23
4.1	NTCDA	23

INHALTSVERZEICHNIS

4.1.1	NTCDA/Ag(111)	24
4.2	Tetracen	25
4.2.1	Tetracen/Ag(111)	26
5	NTCDA/Ag(111)	29
5.1	Flache Monolagen	29
5.1.1	Präparation der Monolagen	30
5.1.2	Übergang von komprimierter zu relaxierter Phase	31
5.2	Von der relaxierten Monolage zur Submonolage	37
5.3	Bilage	41
5.4	Trilage	42
5.5	Multilagen	43
5.6	Postdeposition von NTCDA auf komprimierte und relaxierte Monolagen . .	51
5.7	Grenzschicht zwischen Multilagenphasen und der Ag(111)-Oberfläche . . .	58
5.8	Stehende Monolage	63
5.9	Vergleich der relaxierten, komprimierten und stehenden Monolage	67
5.10	Diskussion	69
6	Tetracen/Ag(111)	75
6.1	Präparation der Tetracen-Schichten	75
6.2	β -Phase	78
6.3	α -Phase	80
6.3.1	Temperaturstabilität der α -Phase	86
6.4	Tieftemperaturphasen	88
6.5	Temperaturabhängigkeit der Phasenübergänge	93
6.6	Diskussion	101
A	Normierungsfaktoren für die Bedeckungen von NTCDA/Ag(111)	105
	Zusammenfassung	109
	Summary	111
	Abbildungsverzeichnis	113
	Tabellenverzeichnis	117

INHALTSVERZEICHNIS

Literaturverzeichnis	119
Danksagung	127

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1

Einleitung

Innerhalb der letzten Jahrzehnte hat sich ein großes wissenschaftliches Interesse an dünnen Filmen von großen organischen Molekülen auf Oberflächen entwickelt. [Umb95, For97, Bar03, Tau07, Zah07] Durch ihre elektronischen Eigenschaften eignen sie sich für die Herstellung von organischer Elektronik wie zum Beispiel OLEDs (organische licht-emittierende Dioden), Displays oder Solarzellen. [Kel04, For07, Bru10]

Elektronische Bauelemente auf Basis von anorganischen Materialien sind zentrale Bestandteile von elektrotechnischen Anwendungen. Solarzellen werden dabei hauptsächlich aus Silizium hergestellt. Es werden bei konventionellen Solarzellen Effizienzgrade von bis zu 25 % erzielt, dafür sind jedoch eine hohe Reinheit des Materials und dadurch hohe Kosten bei der Herstellung verbunden. Die organische Elektronik dagegen setzt auf die Entwicklung entsprechender Bauelemente auf der Basis von organischen Materialien, die sich typischerweise leicht in Lösung verarbeiten lassen, beispielsweise mittels Rotationsbeschichtung oder einem einfachen Druckverfahren wie in einem Tintenstrahldrucker. [Bau11] Dass organische Elektronik auf Trägermaterial aus flexiblen und transparenten Kunststofffolien aufgebracht werden kann, stellt einen Vorteil bezüglich der mechanischen Eigenschaften gegenüber siliziumbasierter Elektronik dar. Zudem lassen sich funktionalisierte Kohlenstoffe kostengünstig herstellen und sind quasi unbegrenzt verfügbar. Trotz der genannten Vorteile ist aber nicht zu erwarten, dass die organische Elektronik in direkte Konkurrenz zur konventionellen Elektronik treten wird, da ihre elektronischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Wirkungsgrad um Größenordnungen schlechter sind. Vielmehr ist die Entwicklung eines alternativen Marktes denkbar, der der anorganischen Elektronik aus Kostengründen verschlossen bleibt: Eine Solarzellenschicht, integriert in die Hülle von mobilen Geräten, kann deren Akkulaufzeit verlängern. Durch organische Leuchtdioden,

1. Einleitung

die in ausgeschaltetem Zustand transparent sein können, lassen sich flächige Lichtquellen als leuchtende Tapete oder sogar als Fensterscheiben realisieren. [Gmb13]

Für die Herstellung und Optimierung von Elektronik aus organischen Molekülen ist es nötig, deren Eigenschaft hinsichtlich Wachstum und Orientierung zueinander in Abhängigkeit von verschiedenen Umgebungsbedingungen zu studieren. Von besonderem Interesse ist hierbei die Untersuchung der Kontaktfläche zwischen der Schicht aus organischen Molekülen und dem Metall. [Hir96] Um Störfaktoren zu eliminieren, werden in der Grundlagenforschung Experimente zunächst unter sehr sauberen und kontrollierbaren Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt. Die daraus gewonnen Erkenntnisse können dann als Grundlage für die Anwendung in der tatsächlichen Herstellung von organischer Elektronik dienen.

In dieser Arbeit wurden als Modellsysteme die beiden organischen Moleküle NTCDA (1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid) und Tc (Tetracen) auf einer Ag(111)-Oberfläche untersucht. Nach der vorliegenden Einleitung werden in Kapitel 2 die experimentellen und theoretischen Grundlagen kurz dargestellt. In Kapitel 3 wird der verwendete Versuchsaufbau beschrieben. Eine Einführung in die verwendeten Substanzen NTCDA und Tetracen und den Stand der Forschung der verwendeten Materialsystem NTCDA/Ag(111) und Tetracen/Ag(111) befindet sich in Kapitel 4. In den Kapiteln 5 und 6 werden die durchgeführten Untersuchungen vorgestellt, deren Ergebnisse diskutiert und mit der Literatur verglichen. Eine Zusammenfassung schließt die Arbeit ab.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 IRAS

Die Infrarotspektroskopie (IRAS) ist eine spektroskopische Analysemethode, die auf der Anregung von Dipol-Schwingungen und damit Energiezuständen in Molekülen beruht. Sie ermöglicht es, Moleküle und deren Bindung zu untersuchen. Ausführliche Erklärungen und theoretische Betrachtungen zur Infrarotspektroskopie finden sich unter anderem in [Hay87, Bra88, Cha88, Har89]. In den folgenden Abschnitten wird eine Übersicht über die Grundlagen der Infrarotspektroskopie an Metalloberflächen gegeben, die auf der angegebenen Literatur basiert.

2.1.1 Absorption von Infrarotstrahlung

Infrarotstrahlung wird spektroskopisch in fernes Infrarot (FIR, $\nu = 5 - 400 \text{ cm}^{-1}$), mittleres Infrarot (MIR, $\nu = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) und nahes Infrarot (NIR, $\nu = 4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$) unterteilt. Für die Angabe der Energie wird dabei üblicherweise die Wellenzahl

$$\nu = f/c = 1/\lambda$$

verwendet. Das Prinzip der Infrarotabsorption ist in Abbildung 2.1 dargestellt: Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, so werden bestimmte Frequenzen absorbiert, während die restlichen Frequenzen ungehindert durch die Materie hindurchtreten (**A**). Die Aufnahme von MIR führt hierbei zur Schwingungsanregung von Bindungen in Molekülen, wobei die Energien charakteristisch für jede Bindung sind. Es werden nur diejenigen Fre-

2. Grundlagen

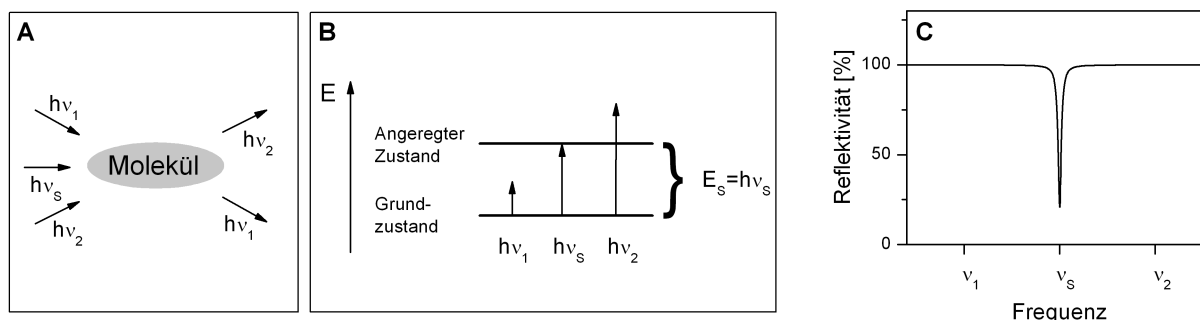


Abbildung 2.1: Energieübergang durch Absorption von Infrarotstrahlung. **A:** Infrarotstrahlung der Frequenzen ν_1 , ν_s und ν_2 trifft auf das Molekül, nur ν_s wird absorbiert. **B:** Termschema **C:** Infrarotabsorptionsspektrum. Abbildung nach [Sch95].

quenzen absorbiert, deren Energie zum Schwingungsübergang zwischen zwei Zuständen führen kann, hier die vom Grundzustand in den angeregten Zustand (**B**). Dies führt zur Entstehung einer Schwingungsbande im Infrarotabsorptionsspektrum (**C**).

Damit es zur Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Molekül kommen kann, muss ein veränderbares Dipolmoment vorliegen. Ist eine Schwingung symmetrisch und führt nicht zu einem sich ändernden Dipolmoment, so ist sie nicht infrarot-aktiv, kann also nicht durch Infrarotstrahlung angeregt werden.

2.1.2 Lichtreflexion an Oberflächen

Das Verhalten von Licht beim Auftreffen auf die Oberfläche eines Festkörpers im Vakuum ($\epsilon^{vac} = 1$) wird durch die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ beschrieben. Damit verbunden ist der Brechungsindex n über die Beziehung $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ mit der Permeabilität $\mu \approx 1$ für nicht-magnetische Materialien. In Abbildung 2.2 **A** ist dargestellt, wie sich das einfallende Licht mit dem elektrischen Feld E^0 in einen p -polarisierten Anteil E^s und einen s -polarisierten Anteil E^p zerlegen lässt, die parallel bzw. senkrecht auf der Einfallsebene stehen. Die Einfallsebene wird von der Einfallsrichtung des Lichts und der Oberflächennormalen aufgespannt.

E^p lässt sich weiter aufteilen in die Komponenten $E^{p\perp}$ und $E^{p\parallel}$, die senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche polarisiert sind. Trifft Licht unter dem Winkel θ zur Normalen auf die Oberfläche auf, lassen sich die Komponenten des reflektierten Lichts mit den Fresnelschen

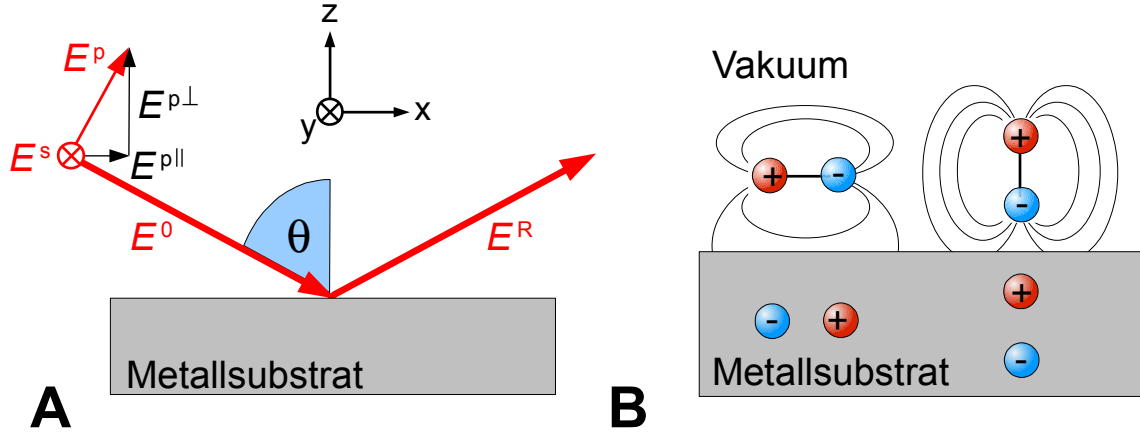


Abbildung 2.2: **A** Komponenten des elektrischen Feldes des einfallenden Lichts. **B** Oberflächenauswahlregel: Nur Dipolschwingungen mit einer Komponente senkrecht zur Metalloberfläche tragen zum Fernfeld bei, parallele Anteile werden durch Bildung von Spiegelladungen im Metall abgeschirmt.

Formeln beschreiben:

$$E^s = E_y = \left(1 + \frac{\cos \theta - \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta}} \right) E^0, \quad (2.1)$$

$$E^{p\parallel} = E_x = \left(1 - \frac{\epsilon \cos \theta - \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta}}{\epsilon \cos \theta + \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta}} \right) E^0 \cos \theta, \quad (2.2)$$

$$E^{p\perp} = E_z = \left(1 + \frac{\epsilon \cos \theta - \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta}}{\epsilon \cos \theta + \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta}} \right) E^0 \sin \theta. \quad (2.3)$$

2.1.3 Oberflächen-Auswahlregel

Für große $|\epsilon| = |\epsilon^m| \gg 1$, wie es für Metalle der Fall ist, sind die parallel zur Oberfläche orientierten Komponenten E^s und $E^{p\parallel}$ in der Größenordnung $\sim E^0/\sqrt{|\epsilon^m|}$ und damit vernachlässigbar klein. Allein die senkrecht zur Oberfläche orientierte Komponente $E^{p\perp}$ befindet sich bei streifendem Einfall des Lichts in der Größenordnung $\sim E^0$, bedingt durch die konstruktive Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Licht.

Dieser Effekt hat zur Folge, dass Dipole, die parallel zur Oberfläche orientiert sind, nicht zu Vibrationen angeregt werden können. Nur Schwingungen, die eine Komponente senkrecht

2. Grundlagen

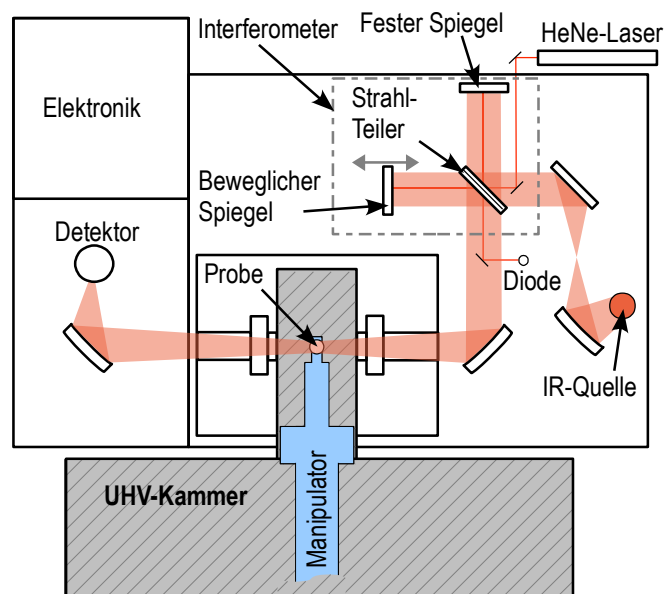


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung des Infrarot-Spektrometers. Der Strahlengang ist orange markiert, das Michelson-Interferometer mit einer grau gestrichelten Box. Abbildung nach [Gaz11].

zur Oberfläche haben, werden angeregt. Anschaulich betrachtet werden parallele Dipole durch im Metall gebildete Spiegelladungen abgeschirmt. Für senkrechte Dipole wirken die Spiegelladungen verstärkend, siehe auch Abbildung 2.2 B.

Diese Eigenschaft von Infrarotspektroskopie auf Metalloberflächen mag zuerst als Nachteil erscheinen. Tatsächlich erweitert sie aber die Aussagekraft dieser Analyseverfahren: Da bekannt ist, dass die beobachtete Schwingungsbande zu einer senkrecht auf dem Metall stehenden Schwingung gehören muss und die zugehörige Bindung mitsamt Schwingungsrichtung im Molekül in vielen Fällen theoretisch bestimmt werden kann, lassen sich aber aus dem aufgenommenen Spektrum Rückschlüsse auf die Orientierung des Moleküls relativ zur Oberfläche ziehen.

2.1.4 Versuchsanordnung und Datenverarbeitung

Das Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Infrarotstrahlung wird von einer Breitbandquelle erzeugt und vor dem Auftreffen auf die Probe p -polarisiert. Anschließend passiert sie das Michelson-Interferometer und tritt dann durch ein KBr-Fenster ins Vakuum ein und nach Reflexion an der Probe

wieder aus, um dann im Detektor detektiert zu werden. Werden in den auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen Dipolschwingungen angeregt, so wird dabei Licht derjenigen Frequenz absorbiert, die der Energiedifferenz zwischen Schwingungsanfangs- und Endzustand entspricht. Da dieses Licht im reflektierten Strahl fehlt, lassen sich daraus Schwingungsbanden extrahieren. Im Michelson-Interferometer wird der Strahl geteilt und trifft jeweils zur Hälfte auf einen beweglichen und einen festen Spiegel. Nach dem erneuten Durchtritt durch den Strahlteiler interferieren beide Strahlen abhängig von Wellenlänge und Spiegelauslenkung x , wobei die beiden Strahlen einen Weg der Länge L (fester Spiegel) bzw. $L + 2x$ (beweglicher Spiegel) zurückgelegt haben. Für $x = 0$ erfolgt für alle Wellenlängen konstruktive Interferenz, da beide Strahlen die gleiche Weglänge zurücklegen. Für eine feste Wellenlänge λ erfolgt für

$$2 \cdot x = n \cdot \lambda \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

konstruktive und für

$$2 \cdot x = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

destruktive Interferenz.

Für eine monochromatische Lichtquelle wäre das Detektorsignal $S(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu x)$, bei einer polychromatischen Lichtquelle ergibt sich als Interferogramm

$$I(x) = \int S(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu x) d\nu.$$

Die Abtastung der Spiegelposition erfolgt durch die Nulldurchgänge eines HeNe-Lasers, die mit einer Photodiode bestimmt werden ($\lambda_{\text{HeNe}} = 632,991 \text{ nm}$ bzw. $\nu_{\text{HeNe}} = 15798 \text{ cm}^{-1}$). Die kontinuierlichen Größen x, ν werden dadurch zu diskreten Werten $n \cdot \Delta x$ und $k \cdot \Delta \nu$ mit $n, k = 0, 1, 2, 3, \dots$. Das Interferogramm wird damit zur Summe über alle Wellenzahlen $k \cdot \Delta \nu$:

$$I(n \cdot \Delta x) = \sum_k S(k \cdot \Delta \nu) \cdot \cos(2\pi \cdot n \Delta x \cdot k \Delta \nu). \quad (2.6)$$

Ein typisches Interferogramm ist in Abbildung 2.4 **A** dargestellt.

Mit der Anwendung einer diskreten Fouriertransformation auf das Interferogramm durch

2. Grundlagen

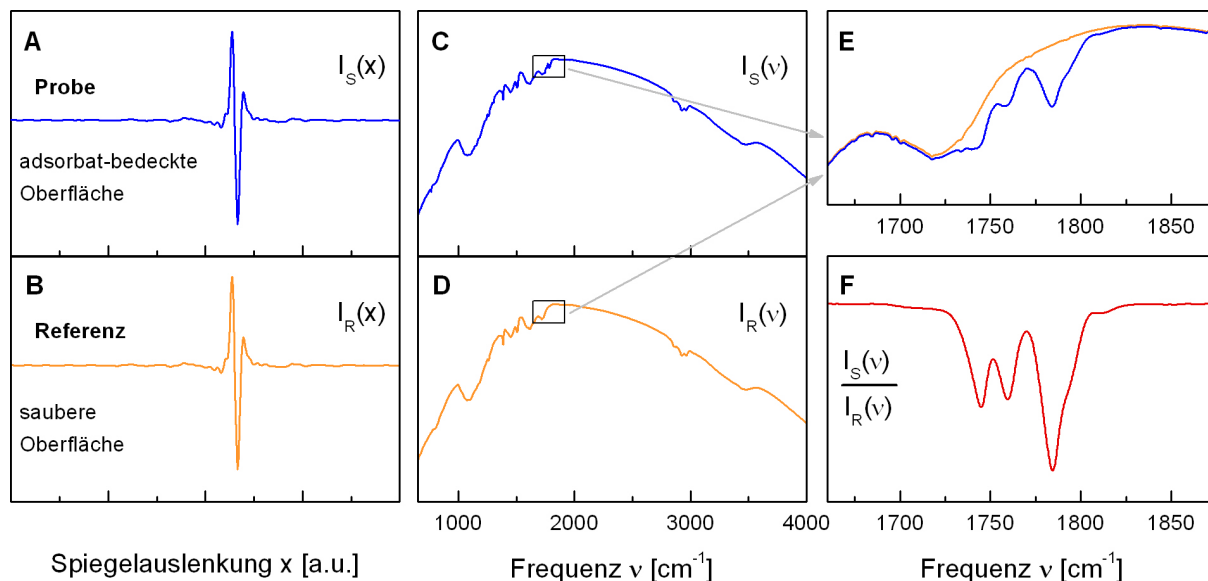


Abbildung 2.4: Skizze der Datenerzeugung. Interferogramme der mit 9 Monolagen NTCDA bedeckten **A** und der sauberen **B** Ag(111)-Oberfläche mit 2 cm^{-1} Auflösung. Die Messungen wurden bei 77 K und mit Mittelung über je 1000 Scans durchgeführt. In **C** und **D** sind die zugehörigen Einkanalspektren nach Fouriertransformation abgebildet. In **E** ist ein Ausschnitt des Spektrums gezeigt, in dem der Unterschied zwischen den beiden Einkanalspektren zu sehen ist. In **F** ist das Reflexionsspektrum dargestellt.

die Messkarte des PCs wird das sogenannte Einkanalspektrum $I(k\Delta\nu)$ berechnet:

$$I(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) \exp(2\pi i n k / N). \quad (2.7)$$

Um ein Reflexionsspektrum zu berechnen, muss vor oder nach den Messungen an einer Adsorbatschicht $I_S(n\Delta x)$ eine Referenzmessung $I_R(n\Delta x)$ der sauberen Probe ohne Adsorbat durchgeführt werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Im Vergleich von **C** und **D** ist zu sehen, dass Proben- und Referenzspektrum sich nur wenig unterscheiden. In **F** ist das Reflexionsspektrum R dargestellt:

$$R = \frac{I_S(k\Delta\nu)}{I_R(k\Delta\nu)} \quad (2.8)$$

Nur die Fouriertransformation (FT) eines unendlich langen Interferogramms würde das mathematisch korrekte Spektrum erzeugen. Durch den endlich langen Spiegelweg hat je-

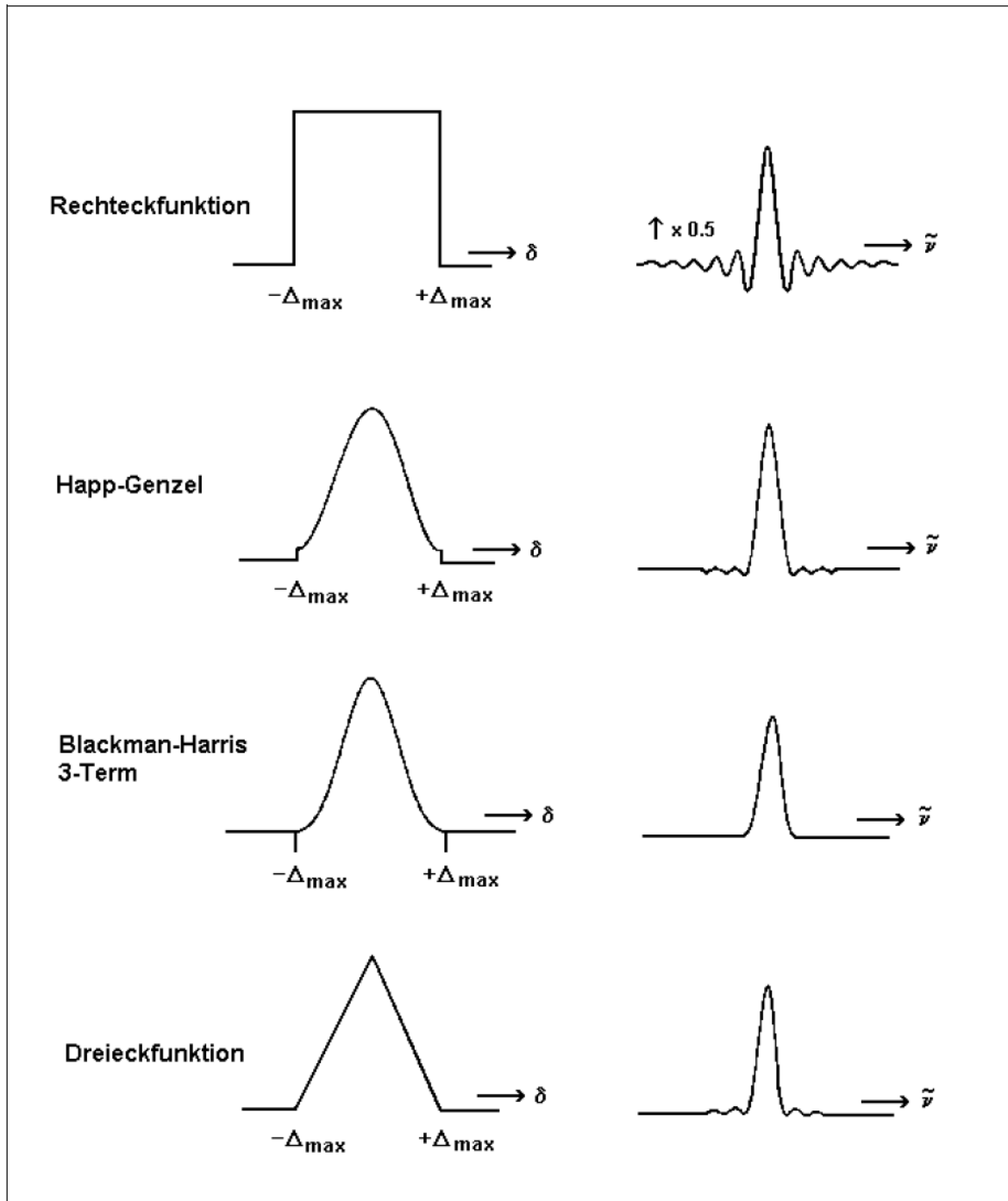


Abbildung 2.5: Verschiedene Apodisationsfunktionen und resultierende Linienformen. Entnommen aus [Gü96].

2. Grundlagen

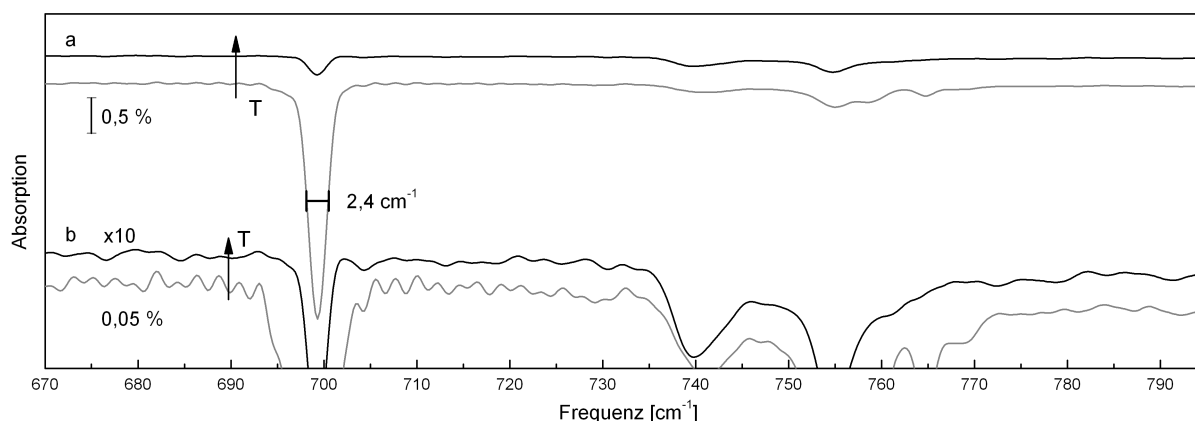


Abbildung 2.6: Ausbildung von Wellen um einen scharfen Multilagenpeak bei 700 cm^{-1} bedingt durch die begrenzte Länge des optischen Weges bei der Datenaufnahme. Die Abbildung zeigt Spektren von 10 Monolagen NTCDA/Ag(111), die kristallisiert ($T_S \rightarrow 350\text{ K}$, grau dargestellt) und fast vollständig weggeheizt ($T_S \rightarrow 380\text{ K}$, schwarz dargestellt) sind. In Bereich b sind dieselben Spektren zehnfach vergrößert dargestellt, um die Wellen hervorzuheben.

doch auch das aufgezeichnete Interferogramm eine begrenzte Länge, die sich als Ergebnis einer Multiplikation des unendlich langen Spektrums und einer Rechteckfunktion darstellen lässt. Dies hat Einfluss auf die Signalform der Linien im errechneten Spektrum und führt zum Auftreten von Seitenbanden, deren Frequenzen im ursprünglichen Signal überhaupt nicht vorhanden sind. Mathematisch entsteht die FT eines Produkts zweier Funktionen durch eine Faltung der FT der beiden Funktionen. Durch FT der Rechteckfunktion bekommt man die Funktion $\sin(x)/x$, die neben dem Hauptmaximum starke Nebenmaxima hat.

Die Intensität dieser Seitenbanden ist für schmale Linien besonders stark ausgeprägt. Sie lässt sich durch Apodisation (griech. für „Abschneiden der Füße“) reduzieren, aber nicht vollständig unterdrücken. Dazu multipliziert man das Interferogramm mit einer Apodisationsfunktion, die das Signal zu den Enden des Interferogramms hin ebenfalls auf Null absenkt wie die Rechteckfunktion, dabei aber weniger abrupt abfällt als diese. In der Praxis stehen dazu verschiedene Funktionen zur Verfügung, deren Auswirkungen auf die Signalform in Abbildung 2.5 zu sehen sind. In dieser Arbeit wurde als Apodisationsfunktion Happ-Genzel verwendet.

In Abbildung 2.6 ist die Auswirkung des beschriebenen Effekts auf die verwendeten Messungen dargestellt. Grau dargestellt ist hierbei das Spektrum einer auskristallisierten Multilage, schwarz das der gleichen Schicht, die fast weggeheizt wurde. Die Linie bei 700 cm^{-1}

ist sehr intensiv und befindet sich mit einer Breite von $2,4 \text{ cm}^{-1}$ an der Grenze der spektralen Auflösung. Im Bereich von ca. 30 cm^{-1} vor und nach dem Peak befinden sich die Nebenmaxima, die keiner echten Frequenz im gemessenen Signal entsprechen. Im Bereich um 780 cm^{-1} ist zum Vergleich das Rauschniveau zu sehen. Die Intensität der Nebenmaxima beträgt etwa $0,03 \%$ und damit etwa ein Hundertstel des Multilagensignals. Damit stören sie zwar nicht nennenswert bei der Auswertung der zugehörigen Linie, können sich aber durchaus in der Größenordnung von Linien anderer Phasen bewegen, die zufällig im gleichen spektralen Bereich liegen können.

2.2 SPA-LEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED: *low-energy electron diffraction*) ist eine Methode zur Untersuchung der geometrischen Struktur einer Oberfläche. Die geringe Eindringtiefe von Elektronen im Bereich von 20 bis 500 eV führt dabei zu einer guten Oberflächensensitivität. Die De-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = h/\sqrt{2mE} \Rightarrow \lambda[\text{nm}] = \sqrt{1,5/E[\text{eV}]}$$

der Elektronen befindet sich mit $\lambda = 0,05 \text{ nm}$ bis $0,3 \text{ nm}$ in der Größenordnung der Atomabstände und macht die atomare Anordnung damit für die Messung zugänglich. [Hen91] Aus dem Beugungsbild können Rückschlüsse auf die Struktur der Oberfläche gezogen werden. Hauptkomponenten eines LEED-Aufbaus sind die Elektronenkanone, die Probe, ein System von Gittern, das die inelastisch rückgestreuten Elektronen ausfiltert und der Fluoreszenzschirm, auf dem das Beugungsmuster abgebildet wird.

Im Gegensatz zum konventionellen LEED wird im SPA-LEED (*spot profile analysis low-energy electron diffraction*) eine Elektronenkanone mit gutem Fokus verwendet und die Datenaufzeichnung erfolgt über ein Channeltron. Der Leuchtschirm wird nur zur groben Optimierung der Parameter benutzt. Zur Aufnahme eines Beugungsbildes werden durch das Anlegen von Ablenkspannungen in x- und y-Richtung sowohl Ein- als auch Ausfallswinkel der Elektronen variiert und so der gewählte Bereich gescannt. Die Auflösung der Messung wird dadurch deutlich verbessert.

Eine ausführliche Beschreibung von LEED und SPA-LEED findet sich in [Hoe99].

2. Grundlagen

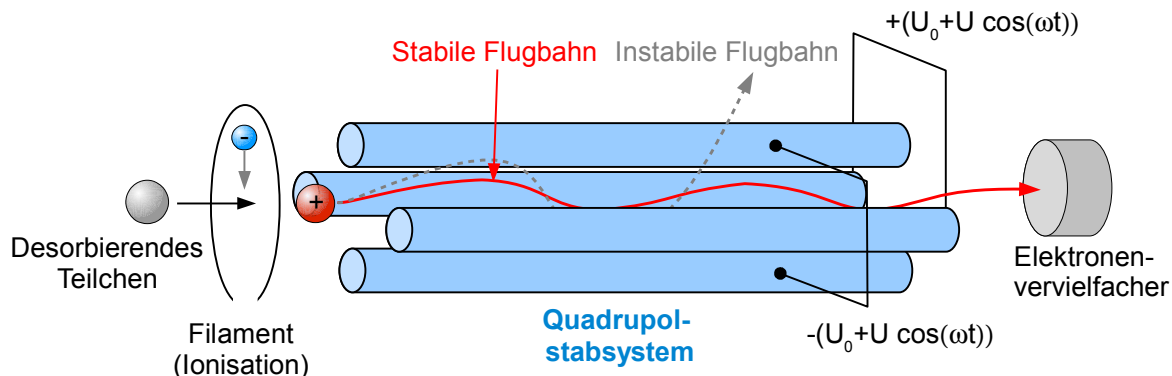


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Quadrupolmassenspektrometers. Abbildung nach [Gaz11].

2.3 TPD

Temperatur-programmierte Desorption (TPD, auch Thermische Desorptionsspektroskopie: TDS) ist eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Bindungsenergie von Adsorbaten auf Oberflächen. Die mit Adsorbat bedeckte Probe wird hierzu mit einer konstanten Heizrate $\beta = dT/dt$ geheizt. Dabei misst man mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) die Desorptionsrate $R_{\text{des}} = dN/dt$, wobei dN die Änderung der Anzahl der Moleküle auf der Probe mit der Zeit dt ist. Die Desorptionsrate wird durch die Polany-Wigner-Gleichung

$$R_{\text{des}} = -dN/dt = \kappa \Theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

mit dem Vorfaktor κ , der Desorptionsenergie E_d , der Bedeckung Θ und der Desorptionsordnung n beschrieben.

Durch Integration der Desorptionsrate kann die anfängliche Bedeckung der Probe berechnet werden:

$$\Theta = \int_0^\infty R_{\text{des}} dt. \quad (2.9)$$

TPD-Messungen wurden in dieser Arbeit zur Bestimmung der Schichtdicken und zur Identifikation verschiedener Phasen sowie deren Desorptionstemperaturen durchgeführt. Die TPD als Methode wird ausführlich behandelt in [Pfn83, Kin75, Red62].

2.3.1 QMS

Eine schematische Darstellung eines Quadrupolmassenspektrometers ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Die von der Probe desorbierten Moleküle werden durch das Filament ionisiert und treten in das Filtersystem ein. Dieses besteht aus vier parallelen, im Quadrat angeordneten Stäben, von denen die jeweils gegenüberliegenden miteinander verbunden sind. An die Stabpaare wird die Wechselspannung $U = U_0 + U \cos(\omega t)$ bzw. $-(U_0 + U \cos(\omega t))$ angelegt. Für jeden Wert von U können nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z das Stabsystem passieren und vom Elektronenvervielfacher detektiert werden. Ionen mit allen anderen m/z -Verhältnissen werden ausgefiltert.

2.4 Dichtefunktionaltheorie

Die folgenden Ausführungen zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) orientieren sich an [Our03]. Um die elektronische Struktur eines Festkörpers beschreiben zu können, ist es nötig, die Schrödingergleichung für alle in ihm enthaltenen Elektronen zu bestimmen. Eine exakte Lösung der Schrödingergleichung ist nur für eine kleine Anzahl an Elektronen möglich. Ein Festkörper enthält jedoch etwa $10^{23}/\text{cm}^3$. Es sind also einerseits deutliche Vereinfachungen notwendig, während es andererseits wünschenswert ist, ausreichende Genauigkeit und Zuverlässigkeit der theoretischen Vorhersagen zu gewährleisten. Die Dichtefunktionaltheorie erfüllt diese Bedingungen.

Die DFT basiert auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem, welches besagt, dass die Gesamtenergie E eines Systems im elektronischen Grundzustand ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist:

$$E = E[n(\mathbf{r})].$$

Dieses hat die Eigenschaft, dass es ein Minimum aufweist, wenn $n(\mathbf{r})$ dem Grundzustand entspricht.

$E[n(\mathbf{r})]$ setzt sich zusammen aus drei Anteilen: der kinetischen Energie, der elektrostatischen oder Coulomb-Energie und dem Austausch-Korrelations-Term. Die kinetische Energie ist die eines nicht-wechselwirkenden, inhomogenen Elektronengases in seinem Grundzustand bei Verwendung des Kohn-Sham-Ansatzes zur DFT. Der Coulomb-Term ist rein klassisch und beschreibt die elektrostatische Energie entstehend durch die Anziehung der Valenzelektronen und den Ionenrümpfen, die Abstoßung zwischen den Elektronen und die

2. Grundlagen

Abstoßung zwischen den Ionenrümpfen. Der Austausch-Korrelations-Term fasst die verbleibenden Effekte zusammen, die durch das quantenmechanische Vielteilchen-Problem verursacht werden. Der wichtigste Anteil dabei ist der Austausch-Term, der mit dem Pauli-Prinzip zu tun hat: Dieses besagt, dass sich zwei Elektronen mit dem gleichen Spin nicht am gleichen Ort befinden dürfen. Dadurch wird die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen verringert. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin werden durch den Korrelations-Term beschrieben.

Die Elektronendichte, die das Funktional $E[n(\mathbf{r})]$ minimiert, wird durch die Lösung von den als Kohn-Sham-Gleichungen bezeichneten Einelektronen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ bestimmt, die die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon\psi_i(\mathbf{r})$$

des effektiven Einelektronenpotentials $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ erfüllt. Dieses ist definiert als

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[(\mathbf{r})].$$

Dabei bezeichnet \mathbf{R} die Position der Ionenrümpfe, Z die Ordnungszahl des Atoms und $v_{\text{xc}}[(\mathbf{r})]$ das Austausch-Korrelations-Potential (x steht dabei für englisch *exchange*, c für *correlation*). Die erforderliche Elektronendichte ergibt sich aus den Einelektronen-Wellenfunktionen durch

$$n(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Das Ergebnis ist exakt, in der Realität sind die Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} und damit das zugehörige Potential $v_{\text{xc}}[(\mathbf{r})]$ jedoch nicht bekannt. Das Problem des Vielelektronensystems ist also nicht gelöst, sondern auf die Bestimmung von $v_{\text{xc}}[(\mathbf{r})]$ verlagert. Die lokale Dichtenäherung (engl. *local density approach*, LDA) bietet hierfür Zugang: Dabei wird die Austausch-Korrelations-Energiedichte bei der lokalen Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ der inhomogenen Elektronenverteilung genähert durch den Wert für das homogenen Elektrogas mit derselben Elektronendichte. Die Austausch-Korrelations-Energie ergibt sich dann zu

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r},$$

wobei $\epsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ die Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron des homogenen Elektrogases ist. Diese ist für alle Dichten von physikalischem Interesse sehr exakt bekannt.

Für die in dieser Arbeit aufgeführten, per DFT errechneten Werte wurde statt mit LDA mit der Gradientennäherung (engl. *generalized gradient approximation*, GGA) gearbeitet. Dabei werden die Funktionale durch die zusätzliche Berücksichtigung von Dichtegradienten verbessert. [Joh09]

Die DFT in ihrer ursprünglichen Form ist nicht in der Lage, die Londonsche Dispersionswechselwirkung zu berücksichtigen. Die Dispersionswechselwirkung ist die Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen und damit eine Form der Van-der-Waals-Kräfte. Ihre attraktiver Einfluss auf die Molekülbindungen kann in der DFT durch Verwendung eines zusätzlichen Terms berücksichtigt werden. [Joh09]

2. Grundlagen

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden der experimentelle Aufbau mit den wichtigsten Komponenten und die verwendeten Parameter der Messmethoden vorgestellt.

3.1 Experimenteller Aufbau

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden an der OMBE¹-Anlage der Gruppe Oberflächenphysik unter Leitung von Prof. Dr. Peter Jakob an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Ultrahochvakuumanlage besteht aus zwei Kammern, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt werden können. Die kleine Kammer enthält die Sputterkanone und ein QMS, weiterhin ist für die Zukunft ein Probenwechsler vorgesehen. Die große Kammer ist ausgestattet mit bis zu vier organischen Verdampfern, einem weiteren QMS, einem SPA-LEED, der Infrarotzelle zur Anbindung an das FT-IRAS sowie der Lumineszenzzelle. Die Anlage bietet die Möglichkeit zum Kühlen und Heizen der Probe. Eine ausführliche Beschreibung ist in [Öhl14] nachzulesen.

3.1.1 Pumpensystem

Die Ultrahochvakuumanlage verfügt über ein dreistufiges Pumpensystem, welches sich aus der Kombination von einer Membranpumpe für die erste, einer Scrollpumpe für die zweite und einer kleinen Turbomolekularpumpe für die dritte Pumpstufe zusammensetzt. Der Enddruck im UHV wird durch je eine große Turbomolekularpumpe hinter der

¹OMBE: organic molecular beam epitaxy, organische Molekularstrahlepitaxie

3. Experimentelles

Tabelle 3.1: Die an der Anlage in den einzelnen Stufen verwendeten Pumpen mit den erreichten Drücken.

Pumpstufe	Verwendete Pumpen	pumpt nach	Erreichter Druck
1. Stufe	Leybold Divac 0.8LT	→ außen	5 mbar
2. Stufe	Varian TriScroll SH-300	→ 1. Stufe	$3 \cdot 10^{-2}$ mbar
3. Stufe	Leybold TW70H	→ 2. Stufe	$9 \cdot 10^{-7}$ mbar
GDS	Leybold TW70H	→ 2. Stufe	$7 \cdot 10^{-7}$ mbar
UHV	Leybold TW300H	→ 2. Stufe	$5 \cdot 10^{-11}$ mbar
	Varian Vaclon Plus 300 Diode		
	Titan-Sublimationspumpen		

zweiten Pumpstufe pro Kammer erzeugt. Das Gasdosiersystem ist ebenfalls an die zweite Pumpstufe angeschlossen und mit einer zusätzlichen kleinen Turbomolekularpumpe ausgestattet. Die drei Drehflansche sind differentiell gepumpt und an die erste bis dritte Pumpstufe angeschlossen. Die Lumineszenzzelle sowie die beiden KBr-Fenster der Infrarotzelle werden zweistufig über die zweite und dritte Stufe gepumpt. Die UHV-Anlage verfügt außerdem über je eine Ionengetterpumpe pro Kammer und an vier Stellen über Titan-Sublimationspumpen. Die verwendeten Pumpen und die erreichten Drücke sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

3.1.2 Probe

Der Ag(111)-Einkristall hat einen Durchmesser von 10 mm, eine Dicke von 2 mm, eine Reinheit von 5N (99,999%) und eine Orientierungsgenauigkeit von $< 0,1^\circ$. Die Probe ist mit einem Probenhalter auf einem Durchflussskryostaten angebracht und kann mit flüssigem Stickstoff (LN_2) oder flüssigem Helium (LHe) gekühlt sowie durch Widerstandsheizung über ein rechnergesteuertes Netzteil geheizt werden. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Typ-K-Thermoelement, welches an der Kante des Kristalls angeschweißt ist.

Die Probe wird zu Beginn jedes Versuchstages durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen (0,7 keV, 0,3 μA , $T = 373 \text{ K}$, $\Delta t = 30 \text{ min}$) und anschließendes Heizen auf 773K ($\Delta t = 5 \text{ min}$) gereinigt.

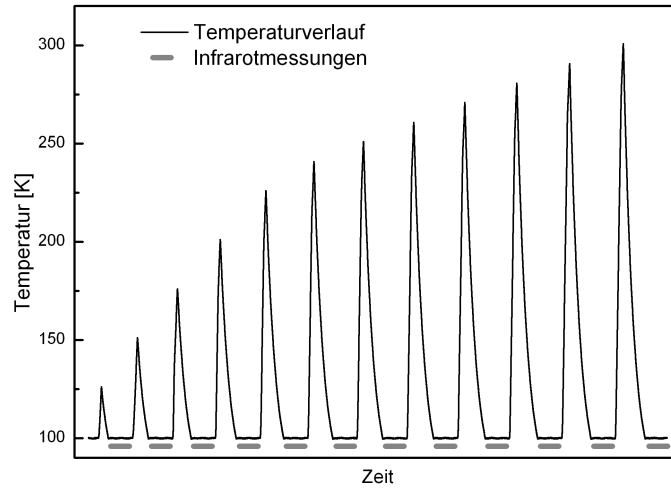


Abbildung 3.1: Beipielhafter Temperaturverlauf für eine IRAS-Serie. Die Probe wird mit einem Temperaturgradienten von maximal 2,5 K/s, auf den letzten 20 K mit 1 K/s, zur Zieltemperatur geheizt und danach sofort wieder auf die Sockeltemperatur gekühlt. Diese wird während der folgenden Infrarotmessungen konstant gehalten, danach startet die nächste Temperaturrampe. Der Ablauf einer solchen Serie kann nach vorheriger Programmierung automatisiert ablaufen.

3.1.3 IRAS

Das Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IRAS) ist ein Bruker IFS 66v/S mit evakuierbarer Optik. Für alle hier vorgestellten Messungen wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (HgCdTe) verwendet, der Messungen im spektralen Bereich $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ermöglicht. Für Messungen wurde die Probe in der Infrarotzelle positioniert. Die gezeigten Infrarotspektren sind mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen und es erfolgte eine Mittelung über 1000 – 2000 Einzelscans.

3.1.4 SPA-LEED

Hersteller des SPA-LEEDs ist die Firma Omicron Nanotechnology. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle SPA-LEED-Bilder mit einer Strahlenergie von 28,6 eV gemessen. Nach [Kil08b, Hoe99] führt dieser Wert zu konstruktiver Interferenz der Signale von zwei durch einatomige Stufen getrennte Terrassen. Um eine gute Vergleichbarkeit zu früheren Untersuchungen zu gewährleisten, wurde von uns ebenfalls diese Energie benutzt.

3. Experimentelles

Tabelle 3.2: Die verwendeten Substanzen mit Verdampferposition an der Anlage, StandBy- und Verdampfungstemperatur.

Substanz	Verdampfer	StandBy-Temp.	Verdampfungstemp.
PTCDA	V1a	400 K	550 K
NTCDA	V2a	305 K	390 K
Tetracen	V1b	272 K	310 K

3.1.5 QMS

Das für die Experimente verwendete Quadrupol-Massenspektrometer ist ein QMG 700 von Pfeiffer und verfügt über einen Massenbereich 0 – 1024 u. Für alle TPDs wurde eine Heizrate von 1 K/s verwendet, üblicherweise wurden zwei oder mehr Massen gleichzeitig aufgezeichnet. In der kleinen Kammer befindet sich ein QMS Pfeiffer Prisma bis Masse 100. Durch die Desorption von der Oberfläche und auch bei der Ionisation im Massenspektrometer kann es zur Fragmentierung der Moleküle kommen. Es kann in vielen Fällen sinnvoll sein, statt der Hauptmasse des Moleküls ein Fragment zu detektieren, wenn dessen Anteil entsprechend hoch ist oder die Hauptmasse selbst nicht im Messbereich liegt. Für die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen NTCDA und Tetracen wurden jedoch zur Auswertung die Hauptmassen verwendet.

3.1.6 Verdampfer

Die organischen Moleküle (PTCDA, NTCDA, Tetracen) werden aus thermischen Verdampfern mit Depositionsraten von ca. 0,2 ML/min. verdampft, die Temperaturen der Verdampfer werden mit Pt1000-Temperatursensoren direkt am Verdampfer überwacht und sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Der Molekülstrahl ist durch einen Shutter von dem restlichen Volumen der Vakuumkammer abgeschirmt, zur Deposition wird der Shutter geöffnet und die Probe über dem Verdampfer positioniert.

Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft den Temperaturverlauf am NTCDA-Verdampfer während des Aufheizens von seiner StandBy-Temperatur bis zur Betriebstemperatur. Bei der Regelung kommt es zu einem kleinen Überschwinger von etwa 3 K, bevor die Temperatur ohne weitere Schwingungen auf die gewünschte Temperatur von 390 K absinkt. Der dargestellte Verdampfer ist etwa 1,5 Stunden nach Beginn des Aufheizens betriebsbereit.

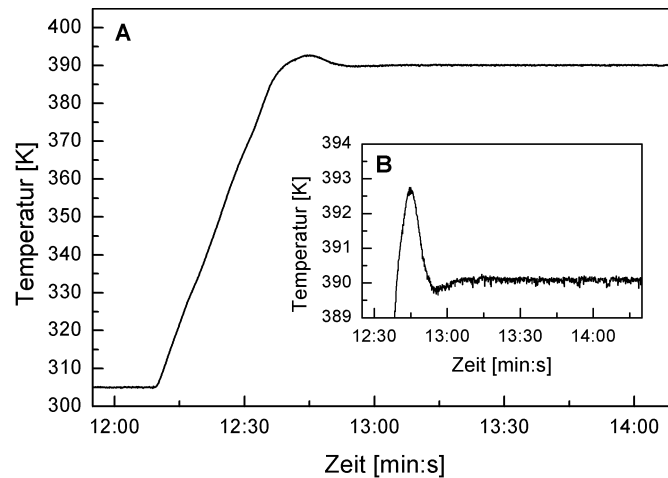


Abbildung 3.2: Temperaturverlauf am NTCDA-Verdampfer. **A:** Aufheizvorgang von der StandBy-Temperatur von 305 K bis zur Betriebstemperatur von 390 K. **B:** Ausschnitt von 389 K bis 394 K.

3.1.7 GDS

Das Gasdosiersystem bietet die Möglichkeit, Gase in die Kammer einzulassen, und ist über eine Gasleitung mit manuellem Ventil mit dem Kopf einer Gasdusche in der UHV-Kammer verbunden. Dieser wird zur Gasdeposition oberhalb des Kristalls positioniert.

3.2 Notwendige Ergänzungen für das Arbeiten mit Tetracen

Tetracen hat bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck. Um ein andauerndes Abdampfen der Substanz in die UHV-Kammer zu verhindern oder wenigstens auf ein Minimum zu beschränken, wurde in der Vorbereitung auf die Messungen ein Kühlsystem gebaut. Dieses wurde mit einem Gemisch aus destilliertem Wasser und Glykol im Verhältnis von etwa 6:4 befüllt, welches auf 253 K gekühlt wurde. Im daran angeschlossenen Verdampfer kann damit eine Temperatur von 272 K (StandBy-Betrieb) erreicht werden. Der Alutopf, in dem sich die beheizten Köpfe der Verdampfer befinden, wird über eine thermische Ankopplung an einen Kühlfinger ebenfalls vom Kühlsystem auf etwa 290 K gekühlt. Alle Zu- und Rückleitungen zwischen Kühlbad und Anlage bestehen aus Silikonschlauch und sind mit Armaflex-Rohrisolierungen gegen die Kondensation von Luftfeuchtigkeit geschützt. Zum Befüllen des Verdampfers wurde dieser von der UHV-Kammer durch ein

3. Experimentelles

Ventil getrennt und mit Tetracen befüllt. Vor der Öffnung zur Kammer wurde der Verdampfer über einen externen Pumpstand gepumpt und für einen Tag bei 300 K ausgeheizt. Nach Abschluss der Messungen an Tetracen wurde dieses aus dem Verdampfer entfernt und die gesamte UHV-Anlage gründlich ausgeheizt, da an den Wänden befindliche Rückstände bei Raumtemperatur in die Kammer desorbierten und im Massenspektrum deutlich zu sehen waren.

Kapitel 4

Einführung in die verwendeten Materialsysteme

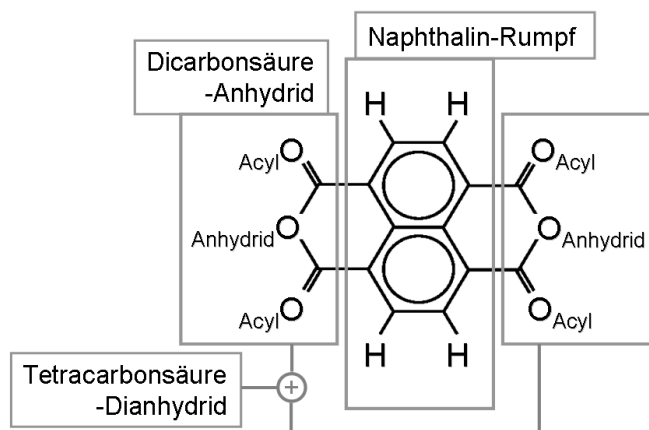
Dieses Kapitel stellt eine Einführung in die Eigenschaften der verwendeten Moleküle NTCDA und Tetracen dar und gibt einen Überblick über den Stand der Literatur bezüglich der untersuchten Materialsysteme NTCDA/Ag(111) und Tc/Ag(111).

4.1 NTCDA

NTCDA (1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid, $C_{14}H_4O_6$) ist ein hochsymmetrisches, planares und π -konjugiertes organisches Molekül. Es besteht aus einem Naphthalin-Rumpf mit zwei Anhydrid-Gruppen und hat eine Molekülmasse von 268,18 u. Die Abmessungen wurden per DFT-Rechnung bestimmt zu 6,701 Å für den Abstand der Wasserstoffatome und zu 7,115 Å für den Abstand der Acyl-Sauerstoffatome, was einem Seitenverhältnis von 1:1,06 entspricht. [Ton11] Die Strukturformel ist in Abbildung 4.1 dargestellt. NTCDA besitzt zwei verschiedene funktionelle Gruppen: Das π -Elektronensystem, das durch die beiden Kohlenstoffringe im Rumpf dargestellt wird, und die beiden Acylgruppen an den Ecken des Moleküls, die in Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen treten können. Außerdem verfügt NTCDA über ein Quadrupolmoment, was zu elektrostatischer Interaktion führt.

4. Einführung in die verwendeten Materialsysteme

Abbildung 4.1: Strukturformel von NTCDA



4.1.1 NTCDA/Ag(111)

Die Adsorption von NTCDA auf Ag(111) wurde bereits mit zahlreichen experimentellen Methoden untersucht: IRAS [Bra12], SPA-LEED [Sta98, Fin99, Kil08b, Bra12], TPD [Sta98, Bra12], Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) [Sta98, Kil08b], Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) [Fin99, Gad98a, Gad98b, Sch04b, Ben07], Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) [Gad98a, Ben07], Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (near edge structure spectroscopy, NEXAFS) [Fin99, Gad98a, Gad98b, Sch04b, Ben07, Gad99, Sch04a] und Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern bei normalem Einfall (normal incidence x-ray standing wavefield absorption, NIXSW) [Sta04, Sta07]. Damit konnten Aussagen bezüglich lateraler Ordnung [Sta98, Kil08b], molekularer Orientierung und Verbiegung [Gad98a, Gad98b, Gad99], chemischer Bindung [Fin99, Ben07, Sta04] und vertikalem Abstand zum Substrat [Sta04, Sta07] getroffen werden. Im Folgenden soll ein Überblick über die bisherigen experimentellen Ergebnisse gegeben werden. Die Monolage von NTCDA/Ag(111) bildet mindestens zwei verschiedene Überstrukturen. Die komprimierte Monolage (*compressed monolayer*, cML) stellt dabei die dichteste bisher bekannte Monolagenstruktur dar und wird als Maßeinheit für eine Monolage (1 ML) verwendet. Nach derzeitigem Kenntnisstand wächst die komprimierte Monolage als inkommensurable Überstruktur. Die relaxierte Monolage (*relaxed monolayer*, rML) stellt eine kommensurable Struktur dar und kann durch thermische Desorption von 10 % der komprimierten Monolage erhalten werden. Die laterale Ordnung beider Phasen wurde durch LEED und STM eingehend untersucht. Im Übergangsbereich gibt es Domänen von cML und ML, die nebeneinander existieren und streifenförmige Be-

reiche ausbilden. NIXSW-Messungen haben gezeigt, dass das NTCDA-Molekül parallel zur Oberfläche orientiert ist und der Naphthalin-Kern eine Höhe von 2,997 Å zum Silber hat, was auf Chemisorption hindeutet. NEXAFS-Messungen ergeben ebenfalls, dass die Molekülebene parallel zur Oberfläche orientiert ist, der Verkippungswinkel weniger als 5° beträgt und dieses Ergebnis auch auf die Bilage übertragen werden kann. Bei den Literaturergebnissen ist oftmals davon auszugehen, dass die beiden obengenannten Monolagenphasen nicht sauber präpariert wurden, sondern teilweise Mischphasen untersucht wurden. Dies ist bei der Verwendung der Ergebnisse und dem Vergleich zu berücksichtigen. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen an Multilagen beschränken sich auf NEXAFS-Messungen von Gador *et al.* [Gad98a, Gad98b, Gad99] für 2 ML und 50 ML und von Schöll *et al.* [Sch04b, Sch04a] für 15 ML und 20 ML. Es wird von zwei verschiedenen Multilagenphasen abhängig von der Proben temperatur beim Aufdampfen berichtet: Bei 150 K aufgedampfte Schichten sind zunächst nahezu parallel zur Oberfläche mit einem Verkippungswinkel von weniger als 15°. Durch Heizen auf 260 K bilden sich Kristallite mit mittlerem Winkel der Moleküle zur Oberfläche von etwa 45°. Für eine erhöhte Proben temperatur von 285 K während der Deposition wurde ein Winkel von $85^\circ \pm 5^\circ$ beobachtet.

4.2 Tetracen

Tetracen (engl. Tetracene), auch als Naphthacen oder Benz[b]anthracen bezeichnet, ($C_{18}H_{12}$, abgekürzt im Folgenden als Tc) ist ein organischer Halbleiter mit einer Molekülmasse von 228,28 u. Es ist hochsymmetrisch und planar und besteht aus vier Benzolringen. Es setzt damit nach Benzol, Naphthalin und Anthracen die Reihe der Acene logisch fort, siehe Abbildung 4.2. Die Kristallstruktur von Tc wurde bereits in den 1960er Jahren von Monteath Robertson *et al.* und Campbell *et al.* untersucht. [Rob61, Cam62] Tc besitzt neben dem π -Elektronensystem der Kohlenstoffringe anders als das NTCDA keine weiteren funktionellen Gruppen. Die Moleküle wechselwirken untereinander lateral repulsiv. Tc ist unter anderem Ausgangsprodukt der Tetracycline, einer Gruppe von Antibiotika, und von Rubren, ebenso organischer Halbleiter und Ausgangsstoff für organische Leuchtdioden. Tetracen sollte nicht verwechselt werden mit dem ähnlich geschriebenen Tetrazen, welches explosiv und ein Bestandteil von Zündern für Airbags ist.

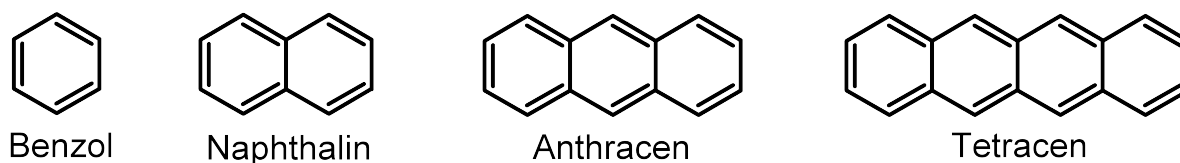


Abbildung 4.2: Strukturformel von Benzol, Naphtalin, Antracen und Tetracen

4.2.1 Tetracen/Ag(111)

Das System Tc/Ag(111) wurde im Bereich weniger Monolagen (1 – 3 ML) in Bezug auf Bindung und Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche bisher untersucht mittels (SPA-)LEED [Fra88, Lan05], TPD [Lan05, Gon08], STM [Sou09, Sou11] und NEXAFS [Yan87, Sue13]. Die Ergebnisse sollen im Folgenden kurz nach Soubatch *et al.* [Sou09] wiedergegeben werden. Es wurden bisher vier Phasen von Tc/Ag(111) beobachtet: Im Bereich sehr kleiner Bedeckungen von bis zu 0,01 ML sind die Moleküle noch bei 8 K mobil und bewegen sich entlang der Atomreihen, sie überwinden dabei keine Stufenkanten. Für Bedeckungen unter 0,5 ML (δ -Phase) liegt bei 8 K eine statische Unordnung vor. Bei 25 K hat die Unordnung dynamischen Charakter, was sich in einer Veränderung der Anordnung zwischen zwei STM-Bildern des identischen Bereichs zeigt. Die grundlegende Struktur bleibt jedoch erhalten. Bei dieser und allen höheren Bedeckungen bis zu einer Monolage sind die Tc-Moleküle mit ihrer langen Achse entlang der Atomreihen der Ag(111)-Oberfläche ausgerichtet. Für Bedeckungen von 0,83 ML (γ -Phase, kommensurabel) sind im STM schachbrettartig geordnete Bereiche von 10 – 20 Molekülen zu erkennen, bisher war jedoch keine Struktur im LEED messbar. Die α -Phase entspricht einer vollen Lage und wird als Referenz für 1 ML definiert. Es ist im LEED und im STM langreichweitige Ordnung zu erkennen, wobei die Anordnung derjenigen in der γ -Phase ähnlich ist, jedoch eine point-on-line-Struktur aufweist. Die Moleküle sind parallel zur Oberfläche orientiert. Die α -Phase konnte nur durch Deposition bei erhöhter Proben temperatur von 300 K präpariert werden. Für Bedeckungen oberhalb einer Monolage wird von einer metastabilen Bilagenphase (β -Phase) berichtet, die aus zur Oberfläche verkippten Molekülen besteht und eine komplizierte Struktur aufweist (22 Moleküle pro Einheitszelle). Die β -Phase entsteht nur, wenn die Gesamtbedeckung ausreichend groß ist und die Proben temperatur während und nach der Deposition immer unter 230 K gehalten wird. Ansonsten entsteht die α -Phase, überschüssiges Material verschwindet entweder durch Desorption oder unterliegt einer Umwandlung in 3D-Cluster. Langner *et al.* berichten,

dass sogar für dicke Schichten, die für das bloße Auge grün erscheinen, im LEED die Reflexe der Monolage und der Ag(111)-Oberfläche zu sehen sind. [Lan05]

Die gesamte Anzahl der bisherigen Veröffentlichungen zu Tc/Ag(111) ist sehr überschaubar. [Yan87, Fra88, Lan05, Gon08, Sou09, Sou11, Sue13] Dies mag daran liegen, dass Tc bei Raumtemperatur bereits einen sehr hohen Dampfdruck besitzt und auf der Ag(111)-Oberfläche oberhalb von 200 K nicht in geordneter Struktur vorliegt. Dies macht es für die tatsächliche Anwendung auf dem Gebiet der organischen Elektronik nur bedingt nutzbar.

4. Einführung in die verwendeten Materialsysteme

Kapitel 5

NTCDA/Ag(111)

Das Wachstum und die thermische Entwicklung von NTCDA auf einer Ag(111)-Oberfläche wurde für verschiedene Schichtdicken im Bereich von 0,1 – 24 ML mit IRAS, SPA-LEED und TPD untersucht. Soweit nicht explizit anders beschrieben, wurden die dargestellten Schichten durch Heizen bis zur angegebenen Temperatur mit einem Gradienten von 1 K/s und anschließendes Abkühlen auf 77 K hergestellt. Wurde eine Schicht schrittweise geheizt, so war sichergestellt, dass mindestens der jeweils neue Temperaturbereich mit 1 K/s und der darunterliegende Bereich mit maximal 2,5 K/s geheizt wurden. Das Heizen der Schicht zur Temperatur x mit anschließendem Abkühlen wird mit der Notation $T_S \rightarrow x$ K gekennzeichnet.

Nach der Beschreibung der Präparation der flachen Monolagen wird der Übergang zwischen komprimierter und relaxierter Monolage dargestellt. Es folgt eine Untersuchung an Submonolage sowie Bi- und Trilage. Mit zwei verschiedenen kristallinen Multilagenphasen enden die durch einfaches Aufdampfen und Heizen präparierten Schichten. Sie werden ergänzt durch Experimente, bei denen auf eine zugrunde liegende komprimierte bzw. relaxierte Monolage weiteres NTCDA aufgedampft wird. Die dabei entdeckte stehende Monolage wird näher charakterisiert. Es folgt eine Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit der Literatur. Eine Zusammenfassung befindet sich am Ende der Arbeit.

5.1 Flache Monolagen

Die Ergebnisse der Untersuchung an komprimierter und relaxierter Monolage von NTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche wurden bereits in [Bra12] dargestellt. Die folgenden Ausführungen orientieren sich weitestgehend daran.

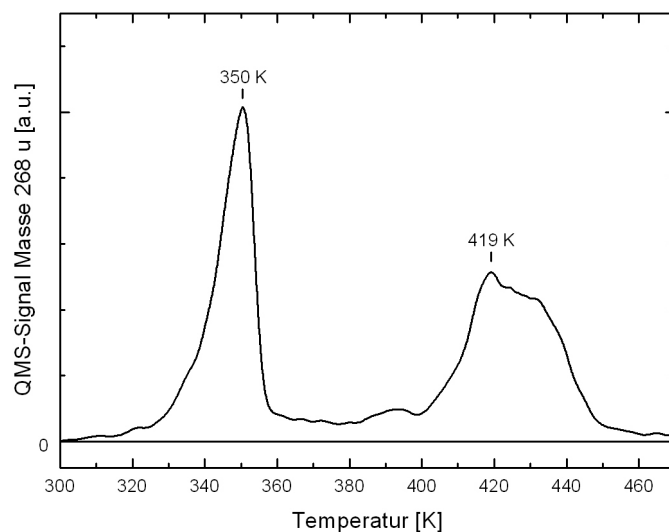


Abbildung 5.1: TPD von 1,8 Monolagen NTCDA/Ag(111), aufgedampft bei $T_s = 77$ K, geheizt mit einem Temperaturgradienten von 1 K/s. Das Desorptionsmaximum der Bilage befindet sich bei 350 K, das der relaxierten Monolage bei 419 K.

5.1.1 Präparation der Monolagen

Die Präparation der untersuchten NTCDA-Monolagen erfolgte in zwei Schritten: Zuerst wurden 1,3 – 1,9 Monolagen NTCDA bei einer Proben temperatur von $T_s = 77$ K aufgedampft. Anschließend wurde die Probe wie einleitend beschrieben geheizt, um überschüssiges NTCDA zu desorbieren und die Moleküle auf der Probe zu ordnen. Die genaue Menge des aufgedampften NTCDA ist für die Präparation unkritisch, solange die lokale Bedeckung mindestens 1,3 ML beträgt und 2 ML nicht überschreitet. Der Grund dafür ist die für höhere Bedeckungen resultierende Bildung einer Multilagenphase und wird in Kapitel 5.3 genauer erläutert werden.

In Abbildung 5.1 ist ein Desorptionsspektrum von 1,8 ML NTCDA dargestellt. Zur Präparation einer komprimierten Monolage wird bis 350 K geheizt, was dem Desorptionsmaximum der Bilage entspricht. Für die relaxierte Monolage wird üblicherweise die gleiche Menge NTCDA deponiert wie für die komprimierte Monolage, die Probe anschließend aber bis 400 K geheizt. Die Präparation wurde jeweils durch IRAS überprüft. Der Vollständigkeit halber sei hier angemerkt, dass bei der Präparation der relaxierten Monolage jede Anfangsbedeckung auch oberhalb von zwei Monolagen zum Ziel führt, solange sie mindestens eine Monolage beträgt.

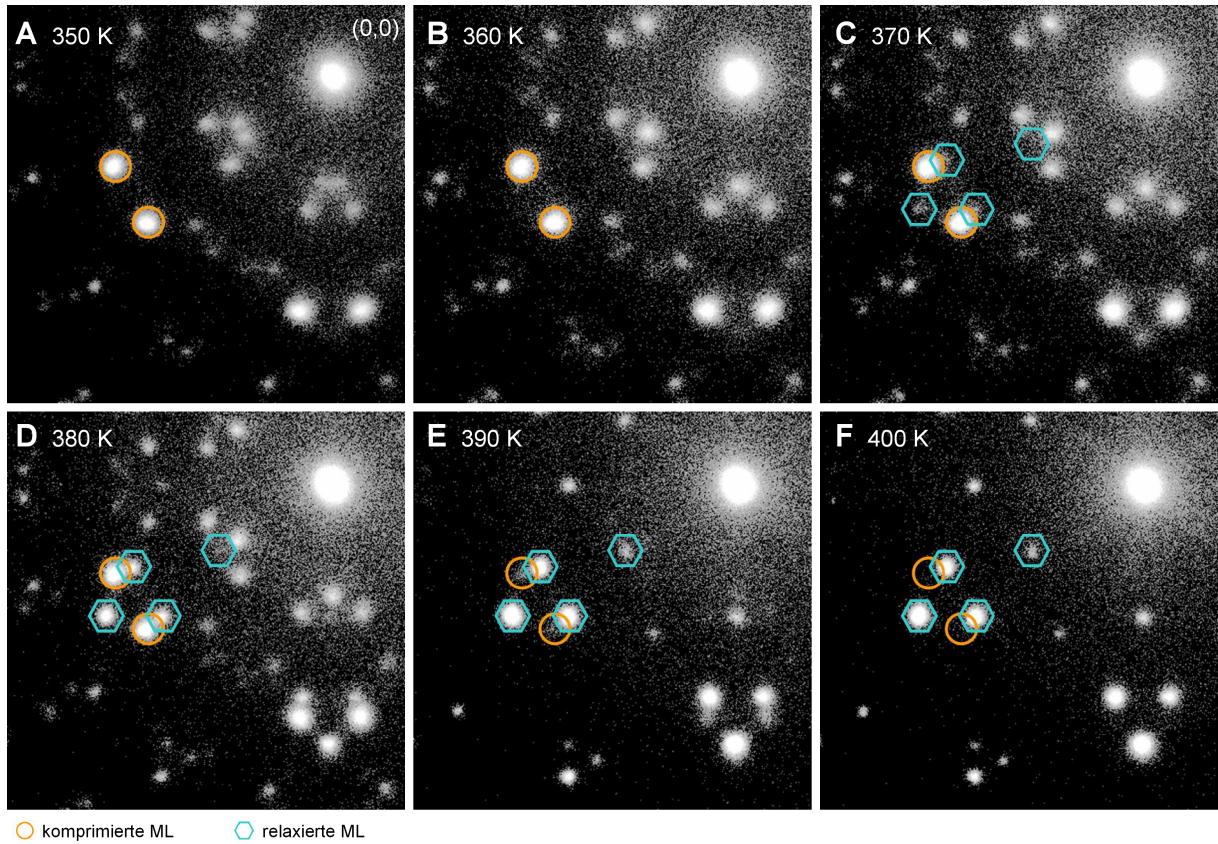
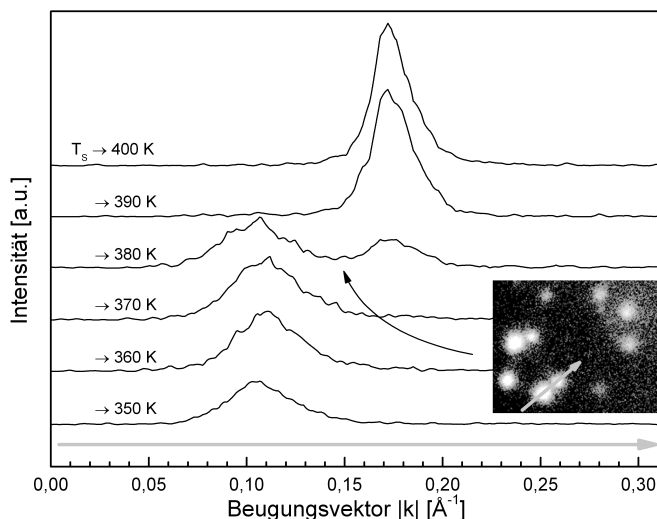


Abbildung 5.2: SPA-LEED-Aufnahmen des Übergangs von komprimierter zu relaxierter Monolage von NTCDA/Ag(111). Etwas mehr als eine Monolage NTCDA wurde bei einer Proben temperatur von 77 K aufgedampft. Die Probe wurde bis zur angegebenen Temperatur geheizt und zur Datenaufnahme wieder auf 77 K gekühlt. Die Intensität ist logarithmisch skaliert.

5.1.2 Übergang von komprimierter zu relaxierter Phase

Abbildung 5.2 zeigt eine Serie von SPA-LEED-Aufnahmen, die den Übergang von der komprimierten zur relaxierten Monolage NTCDA/Ag(111) für steigende Temperaturen darstellen. Die Reflexe der komprimierten Phase sind mit orangenen Kreisen, die der relaxierten mit blauen Sechsecken markiert. Die Zuordnung der LEED-Reflexe entspricht der von Kilian *et al.* verwendeten. [Kil08b] Ausgehend von einer sauberen komprimierten Phase bei 350 K erscheinen nach Heizen auf 370 K zunächst zusätzlich zur komprimierten Phase charakteristische Reflexe der relaxierten Phase. Die Koexistenz der beiden Gruppen scharfer Reflexe im Bereich 370 – 390 K weist darauf hin, dass beide Phasen gleichzeitig in wohldefinierten und ausgedehnten Domänen auf der Probe vorliegen. Im weiteren

Abbildung 5.3: Linescans der in Abbildung 5.2 gezeigten SPA-LEED-Bilder. Ort und Richtung des Linescans sind im Inset dargestellt, der Linescan enthält einen Spot jeder Phase, links den der relaxierten und rechts den der komprimierten Phase. Die Intensität ist linear skaliert.



Verlauf nehmen die Reflexe der relaxierten Phase an Intensität zu und die der komprimierten zunächst ab, um schließlich ganz zu verschwinden. Bei 400 K ist die Umwandlung abgeschlossen. Weiteres Heizen über 400 K hinaus (hier nicht gezeigt) führt erst zum Abnehmen und dann zum Verschwinden der Reflexe der relaxierten Phase. Eine Änderung der Positionen, wie in [Kil08b] beschrieben, konnte dabei nicht festgestellt werden. Die Untersuchung von Submonolagenbedeckungen ist in Abschnitt 5.2 dargestellt.

Abbildung 5.3 zeigt Linescans durch Reflexe, die der relaxierten und der komprimierten Monolage zugeordnet wurden. Sie wurden aus den Daten der in Abbildung 5.2 gezeigten SPA-LEED-Aufnahmen extrahiert und zeigen die thermische Entwicklung der beiden Monolagenphasen. Der Reflex der komprimierten Monolage besteht nach [Kil08b] aus drei einzelnen Reflexen, was zu einem verbreiterten Erscheinungsbild des linken Peaks in der Abbildung führt. Die Breite der Peaks nimmt mit sinkender Bedeckung, also dem Übergang von der komprimierten in die relaxierte Phase, nicht zu.

Der Zusammenhang zwischen Veränderungen im SPA-LEED und Bedeckung der Probe sind in Abbildung 5.4 abzulesen. Hier ist der Bereich des LEED-Bildes, in dem sich die markierten Reflexe befinden, im Übergangsbereich zwischen komprimierter und relaxierter Phase den entsprechenden Punkten im TPD zugeordnet. Das TPD zeigt zwei große Desorptionsbereiche bei 330 – 350 K und 400 – 450 K. Diese werden der Bilage und der relaxierten Monolage zugeordnet. Es ist deutlich zu sehen, dass im Bereich dazwischen das Desorptionssignal nicht auf Null zurückgeht. Der Vergleich mit den zugehörigen LEED-Bildern zeigt, dass nach Desorption der Bilage bei 360 K gerade die komprimierte Mo-

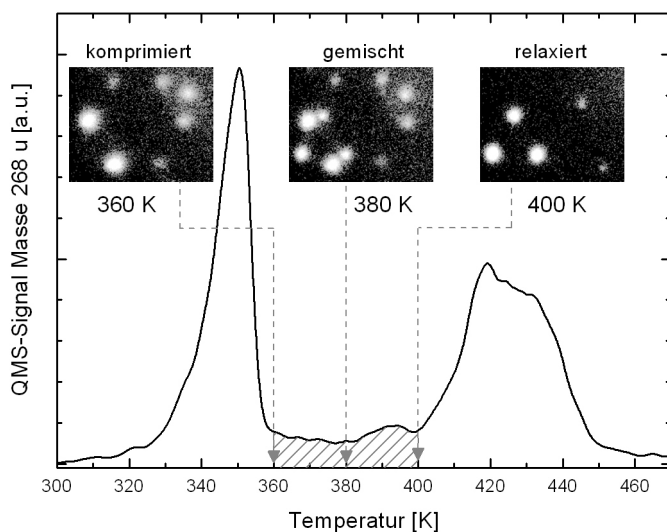


Abbildung 5.4: TPD aus Abbildung 5.1, ergänzt durch SPA-LEED-Bilder, die durch Heizen einer identischen Schicht zur angegebenen Temperatur präpariert wurden. Der schraffierte Bereich markiert den Übergang von der komprimierten zur relaxierten Phase. Die Moleküle der relaxierten Phase desorbieren ab 400 K.

nolage vorliegt und sich bis 400 K die Umwandlung in die relaxierte Schicht vollzieht. Die Desorption ab 400 K kommt also tatsächlich ausschließlich von der relaxierten Phase. Die desorbierenden Moleküle im schraffiert dargestellten Bereich stellen also gerade die Bedeckungsdifferenz zwischen komprimierter und relaxierter Phase dar.

Die spezielle Form der Desorptionskurve zwischen 400 – 450 K ist wahrscheinlich auf eine Variation des Vorfaktors während der Desorption der NTCDA-Monolage zurückzuführen. Sobald eine ausreichend große Menge NTCDA aus der relaxierten Monolage desorbiert ist, wandelt die Schicht sich in eine Gleichgewichtsphase um, die sich aus NTCDA-Inseln (mit langreichweitiger Ordnung der relaxierten Monolage) und einer 2D-Phase von mobilen Molekülen zusammensetzt. Da die Desorption aus der 2D-Gasphase deutlich niedrigere Vorfaktoren aufweist als die aus der geordneten Phase, führt diese Umwandlung zu einer Abnahme der Desorptionsrate. [Est86]

Abbildung 5.5 zeigt eine Infrarotserie der thermischen Entwicklung von NTCDA/Ag(111) aufgedampft bei $T_s = 77$ K. Das Heizen erfolgte analog zu der Serie der SPA-LEED-Messungen in Abbildung 5.2, sodass die präparierten Schichten identisch sind. In **A** und **B** sind die gleichen Spektren in unterschiedlichen Frequenzbereichen dargestellt, wobei die Moden der einzelnen Phasen farbig markiert sind, die Zuordnung ist in der Bildbeschreibung angegeben. In den beiden oberen Spektren (330 K, 340 K) sind deutlich Signaturen der Bilage (767 cm^{-1} , $901,5\text{ cm}^{-1}$) zusätzlich zu den Linien der komprimierten Monolage (740 cm^{-1} , 755 cm^{-1}) zu sehen. Nach Heizen auf 350 K ist die Bilage vollkommen verschwunden und die komprimierte Monolage bleibt zurück. Beim weiteren

5. NTCDA/Ag(111)

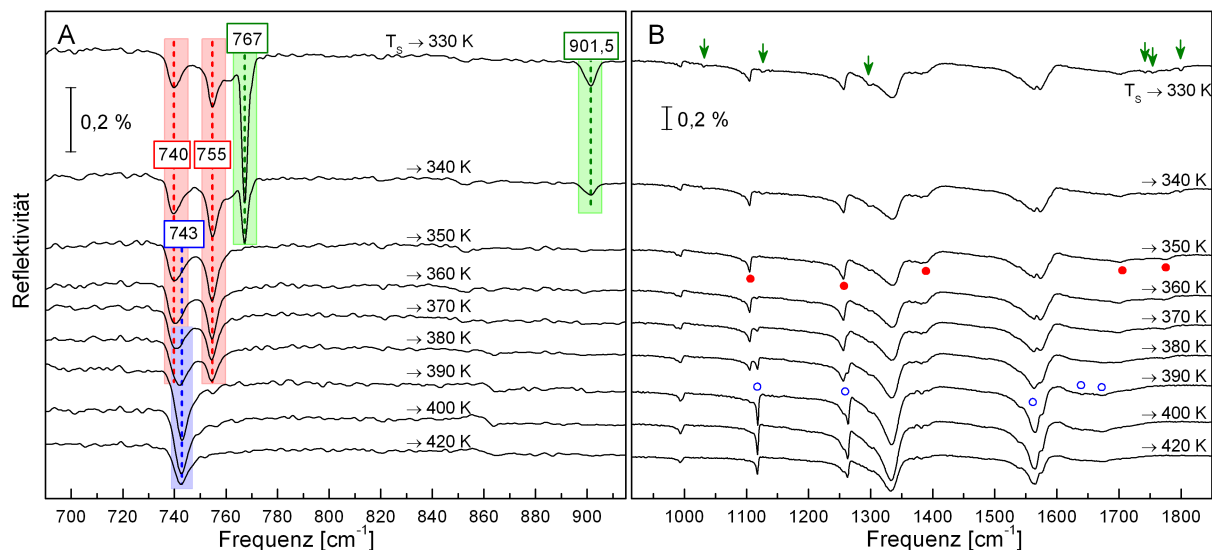


Abbildung 5.5: IRAS-Spektren der thermischen Entwicklung von NTCDA/Ag(111). 1,3 ML NTCDA wurden bei einer Probertemperatur von 77 K aufgedampft und anschließend zu der in der Abbildung angegebenen Temperatur geheizt. Zur Datenaufnahme wurde die Probe wieder auf 77 K gekühlt. **A:** Frequenzbereich von 680 – 915 cm^{-1} . Die der Bilage zugeordneten Vibrationsmoden (767 cm^{-1} , 901,5 cm^{-1}) wurden mit grün, die der komprimierten Monolage (740 cm^{-1} , 755 cm^{-1}) mit rot und die der relaxierten Monolage (743 cm^{-1}) mit blau markiert. **B:** Frequenzbereich von 915 – 1850 cm^{-1} . Die Pfeile markieren schwache, aber dennoch deutlich erkennbare in-plane-Moden der Bilage, die wahrscheinlich zu leicht verkippten Molekülen an Domänengrenzen gehören. Diese verschwinden nach Heizen der Schicht auf 350 K. Vibrationsbanden, die ausschließlich mit der komprimierten Monolage in Zusammenhang stehen, sind mit ausgefüllten Kreisen (●) markiert, die der relaxierten Monolage mit offenen Kreisen (○). Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber vertikal verschoben.

Heizen nehmen die Linien der komprimierten Monolage ab und verschwinden bei 400 K ganz, bei 360 – 370 K entwickeln sich neue Linien der relaxierten Monolage (743 cm^{-1} , 1117,5 cm^{-1}), die bei 400 K voll ausgeprägt sind und bei weiterer Temperaturerhöhung bis zu ihrem vollständigen Verschwinden an Intensität verlieren, ohne ihre Position zu ändern.

Abbildung 5.5 B stellt den spektralen Bereich von 915 – 1850 cm^{-1} dar. DFT-Rechnungen an PTCDA [Tau00a] und an NTCDA [Ton11] zufolge sind im Bereich über 950 cm^{-1} ausschließlich in-plane-Moden zu erwarten. „In-plane“ bedeutet, dass die Richtung der Schwingung beim isolierten Molekül in der Molekülebene stattfindet und keine Komponente senkrecht dazu besitzt. Einige dieser in-plane-Moden stellen vollsymmetrische Schwingungen dar. Beispiele für verschiedene Arten von Schwingungsmoden sind in Ab-

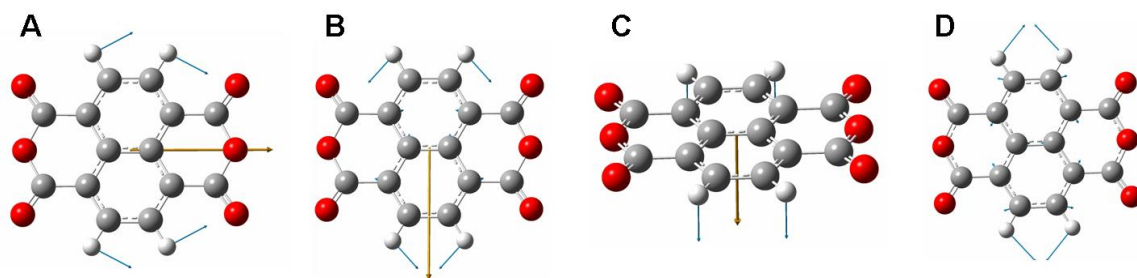


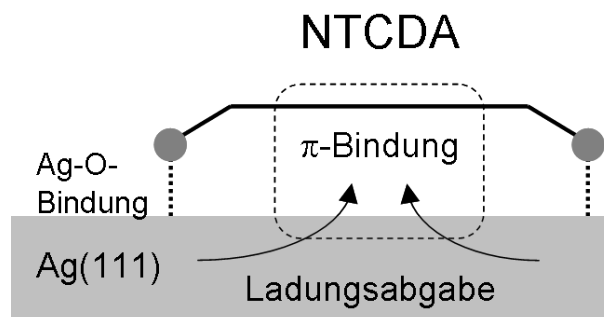
Abbildung 5.6: Beispiele für verschiedenartige Schwingungsmoden am NTCDA-Molekül. Die blauen Pfeile stellen die Schwingungsrichtung der Molekülbindung dar, der gelbe Pfeil die Änderung des Dipolmoments. **A:** b_{1u} , x-Richtung, in-plane, $\nu_{theo} = 1317 \text{ cm}^{-1}$; **B:** b_{2u} , y-Richtung, in-plane, $\nu_{theo} = 1281 \text{ cm}^{-1}$; **C:** b_{3u} , z-Richtung, out-of-plane, $\nu_{theo} = 882 \text{ cm}^{-1}$; **D:** a_g , vollsymmetrisch, in-plane, $\nu_{theo} = 1392 \text{ cm}^{-1}$.

bildung 5.6 zu sehen.

Wie in Abbildung 5.5 **B** zu sehen ist, weist die Monolage NTCDA/Ag(111) zahlreiche Schwingungsmoden mit Frequenzen über 950 cm^{-1} auf. Durch die Desorption der Bilage treten in diesem spektralen Bereich jedoch kaum Änderungen auf, weshalb die Absorption nahezu vollständig der Monolage zugeordnet werden kann. Schwache Moden, die in den oberen beiden Spektren der Bilage zugeordnet werden können, sind mit Pfeilen markiert. Zur Interpretation der Infrarotspektren von Molekülen auf Metalloberflächen wurde in Kapitel 2.1.3 die Oberflächenauswahlregel erläutert, die besagt, dass nur Schwingungen mit einer Komponente senkrecht zur Metalloberfläche angeregt werden können, da die Komponenten parallel zum Metall durch Bildung von Spiegelladungen abgeschirmt werden. Dadurch sollten für flache Moleküle, die parallel zur Oberfläche orientiert sind, nur out-of-plane-Moden sichtbar sein. In-plane-Moden dagegen können nur angeregt werden, wenn das Molekül relativ zur Oberfläche verkippt ist. Für Adsorbate, die mit dem Substrat wechselwirken und elektronisch an das Metall ankoppeln, sind zwei weitere Aspekte in Betracht zu ziehen, die beide zu dynamischen Dipolmomenten senkrecht zur Oberfläche führen. Zum einen kann es zu einer Verbiegung des Moleküls kommen, in deren Folge ein Teil der vorher parallelen Bindungen dann Bewegungen senkrecht zur Oberfläche ausführt. Dieser Effekt wurde bereits von Hauschild *et al.* sowie von Kilian *et al.* für PTCDA/Ag(111) beschrieben. [Hau05, Kil08a] Zum anderen kann ein dynamischer Ladungstransfer (*interfacial dynamical charge transfer*, IDCT) entstehen, es werden also durch die Anregung vollsymmetrischer Schwingungen Ladungen zwischen Molekül und Substrat ausgetauscht. Die Verschiebung von Ladungen zwischen Metall und Molekül ist

5. NTCDA/Ag(111)

Abbildung 5.7: Verschiebung von Ladungen vom Metall ins Molekül. Abbildung nach [Tem08].



in Abbildung 5.7 analog zum System PTCDA/Ag(111) dargestellt. Für das Auftreten des IDCT ist es notwendig, dass das Molekül ein teilgefülltes fLUMO (*former lowest unoccupied molecular orbital*: vormals niedrigstes unbesetztes Orbital des Moleküls) in der Nähe der Fermikante des Metalls aufweist. Durch die Ankopplung kann es dann zur Verschiebung von Elektronen zwischen Molekül und Metall kommen, was die Entstehung eines Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche zur Folge hat. Führt eine Schwingung zu einer zeitlichen Änderung dieses Dipolmoments, wird die zugehörige Mode infrarotaktiv. Für die komprimierte Monolage von NTCDA auf Ag(111) wurde von Bendounan *et al.* die energetische Lage des fLUMO mit 0,4 eV über dem Fermi-niveau angegeben, was das Auftreten des dynamischen Ladungstransfers ermöglicht. [Ben07]

IDCT wurde erstmals 1980 von Persson und Persson beschrieben, um die beobachtete Lebensdauer der Streckschwingung von CO auf Cu(100) zu erklären. [Per80] Tautz *et al.* haben das Auftreten von IDCT in Bezug auf in-plane-Moden organischer Moleküle am Beispiel von PTCDA/Ag(111) untersucht. [Tau00b, Tau07]

Prinzipiell kommt es durch die Interaktion von adsorbierten Molekülen mit dem Substrat zur Frequenzverschiebung der beobachteten Schwingungsmoden im Vergleich zu denen des freien Moleküls. Für die Acyl-Streckschwingung C=O wird für das nicht wechselwirkende Molekül eine Frequenz von etwa 1800 cm^{-1} erwartet. Die Mode zeigt für die relaxierte Monolage eine deutlich stärkere Verschiebung (1640 cm^{-1} , 1673 cm^{-1}) als für die komprimierte Monolage (1702 cm^{-1} , 1775 cm^{-1}). Dies weist auf eine stärkere Bindung der relaxierten Monolage an das Metall hin. Durch den größeren Abstand zwischen den Molekülen ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander schwächer wird, die Sauerstoffatome stattdessen stärker ans Metall ankoppeln und die Moleküle zusätzlich energetisch günstigere Plätze einnehmen können. Die stärkere Kopplung führt außerdem zu einem größer werdenden dynamischen Ladungstransfer. Dies zeigt sich darin, dass trotz abnehmender Zahl der auf der Oberfläche befindlichen

Moleküle die Intensität der in-plane-Schwingungen zunimmt. Die von der komprimierten zur relaxierten Monolage hin stärker werdende Bindung der Moleküle ans Silber wurde von Schöll *et al.* mittels Photoemissionsspektroskopie ebenfalls beobachtet. [Sch04b] Alle von uns verwendeten Methoden mitteln über einen Bereich auf der Probe und sind nicht geeignet, lokale Geometrien aufzulösen. Für NTCDA/Ag(111) wurden von Stahl *et al.* jedoch Untersuchungen durchgeführt, die NTCDA-Moleküle und Substratatome gemeinsam abbilden. Als Adsorptionsplätze innerhalb der relaxierten Monolage wurden Brückenplätze und on-top-Plätze unter dem Naphtalin-Kern des NTCDA-Moleküls identifiziert. [Sta98]

5.2 Von der relaxierten Monolage zur Submonolage

Die hier untersuchten Submonolagen sind durch partielles Wegheizen einer relaxierten Monolage entstanden. Abbildung 5.8 setzt die SPA-LEED-Serie aus Abbildung 5.2 fort, in der der Übergang von der komprimierten zur relaxierten Monolage gezeigt wurde. Durch Heizen der Schicht auf 420 K werden die Reflexe der relaxierten Monolage zunächst schwächer, behalten ihre Position jedoch bei. Die Oberfläche ist also zunächst weiterhin von ausgedehnten Bereichen der relaxierten Monolage bedeckt. Durch weiteres Heizen auf 430 K erscheinen zusätzlich zu dem schon bekannten, nochmals schwächer gewordenen Muster der relaxierten Monolage Reflexe einer weiteren Struktur. Da die Bedeckung der Probe bereits stark abgenommen hat, sind sämtliche Reflexe nur noch schwach zu erkennen. Die Existenz scharfer Reflexe in der Submonolage weist darauf hin, dass die Schicht weiterhin langreichweitig geordnet ist.

Abbildung 5.9 zeigt die Struktur der relaxierten Monolage und der Submonolage. Es ist üblich, die Struktur der relaxierten Monolage durch das rot hinterlegte Modell zu beschreiben. Dieses enthält zwei NTCDA pro Einheitszelle, wobei in der Mitte je ein Molekül enthalten ist und die Ecken jeweils mit einem Molekül besetzt sind, die je zu einem Viertel zu einer Einheitszelle gehören. Dieses Modell legt zugrunde, dass für den Elektronenstrahl erst das übernächste Nachbarmolekül als identischer Streuer auftritt. Die resultierende Einheitszelle im reziproken Raum ist rot in der SPA-LEED-Aufnahme der relaxierten Monolage eingezeichnet. Wählt man die kleinstmögliche Einheitszelle für die relaxierte Monolage, so entsteht das grün hinterlegte Modell. Es beschreibt dieselbe Struktur, geht jedoch von dem Fall aus, dass für den Elektronenstrahl alle Moleküle identisch erscheinen. Betrachtet man die zugehörigen Markierungen im gemessenen LEED-Bild der relaxier-

5. NTCDA/Ag(111)

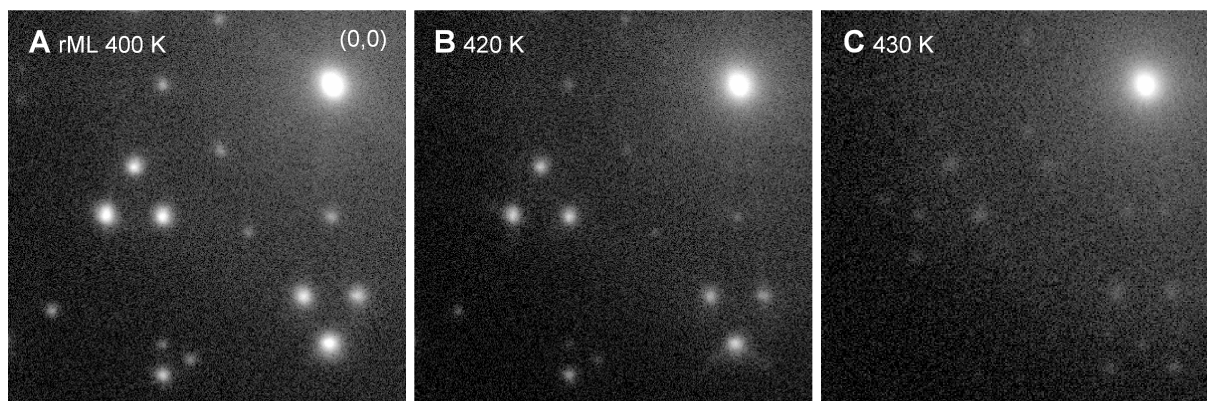


Abbildung 5.8: SPA-LEED-Aufnahmen des Übergangs von relaxierter Monolage zur Submonolage von NTCDA/Ag(111). Etwas mehr als eine Monolage NTCDA wurde bei einer Probertemperatur von 77 K aufgedampft. Die Probe wurde bis zur angegebenen Temperatur geheizt und zur Datenaufnahme wieder auf 77 K gekühlt. Das Kühlen erfolgte ab 210 K mit einer Rate von 0,1 K/s. Die Intensität ist logarithmisch skaliert. Es handelt sich hier um die Fortsetzung der Serie aus Abbildung 5.2, die Grenzen der Intensitätsskalierung sind jedoch abweichend gewählt.

ten Monolage, so stellt man fest, dass die beobachteten Reflexe nur durch die Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle beschrieben werden können. Dies ist demnach die kleinstmögliche Einheitszelle, die zur Beschreibung des Beugungsbildes verwendet werden kann, auch wenn sich die Positionen der NTCDA-Moleküle auf der Oberfläche aus dem anderen Modell vollständig erzeugen lassen. Die Elektronenbeugung unterscheidet also zwischen den NTCDA auf Brückenplätzen und jenen on top. Durch Vergleich der farbig hinterlegten simulierten Beugungsbilder der relaxierten Monolage für ein (rot) beziehungsweise zwei (grün) Moleküle pro Einheitszelle ist erkennbar, welche der auftretenden Reflexe ausschließlich durch die Unterscheidbarkeit der Adsorptionsplätze entstehen, nämlich genau jene, die beim Übergang vom grün zum rot markierten Modell ergänzt werden. Die Intensität der Beugungsreflexe beinhaltet dabei eine Aussage darüber, ob die Moleküle völlig verschiedene oder nur minimal unterscheidbare Streuer darstellen: Für zwei völlig unterschiedliche Streuer müssten die ausschließlich im rot markierten Modell auftretenden Reflexe dominant sein, während die weiteren Reflexe aus höherer Beugungsordnung stammen und daher schwächer sein würden. Da dies jedoch nicht der Fall ist, interferieren auch die an den NTCDA-Moleküle auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen gebeugten Strahlen konstruktiv miteinander. Sie können daher nur als wenig unterscheidbar identifiziert werden.

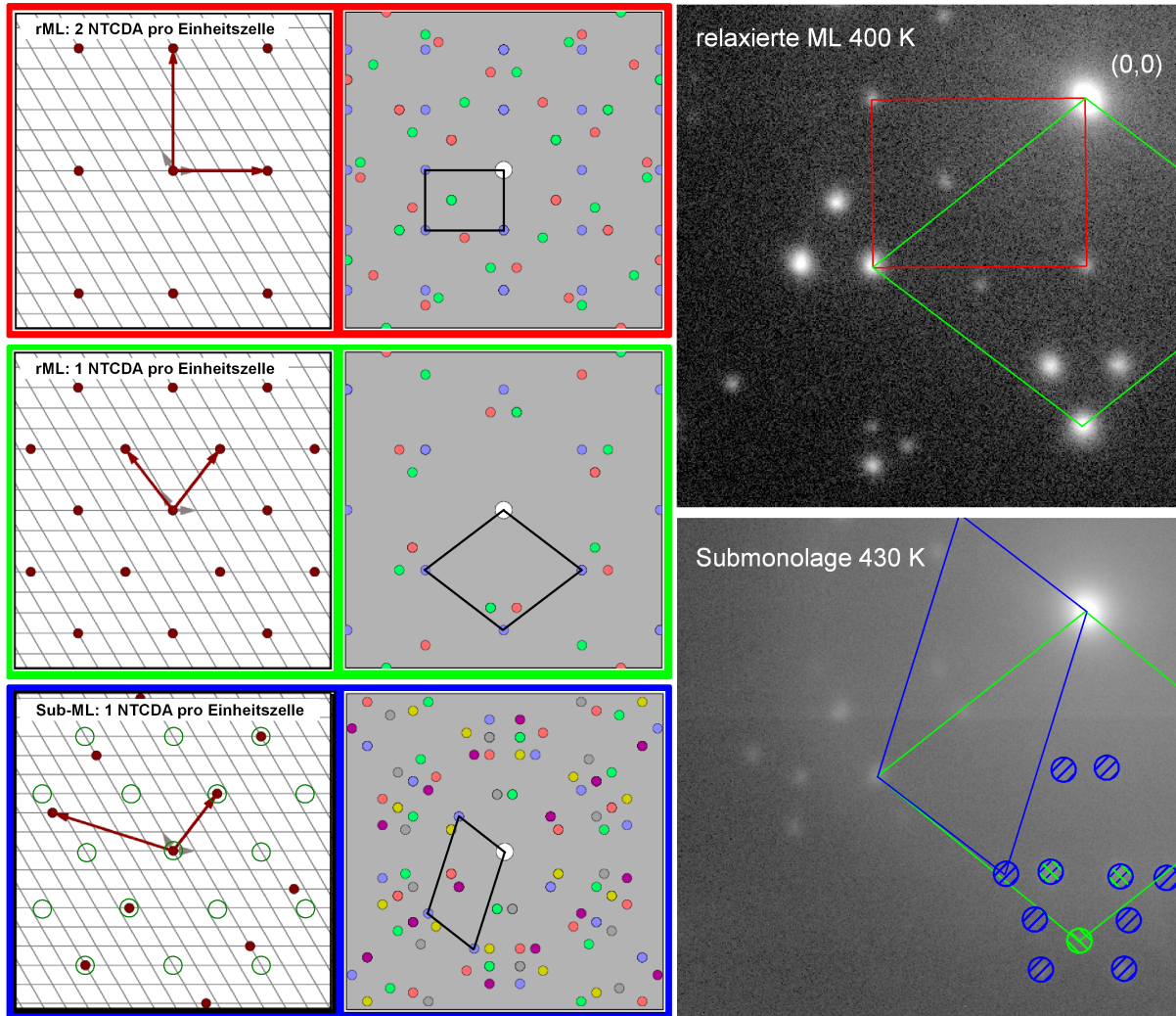


Abbildung 5.9: Struktur der relaxierten Monolage und der Submonolage im Realraum (links) und im SPA-LEED (Mitte). Rot: relaxierte Monolage mit zwei Molekülen pro Einheitszelle, grün: relaxierte Monolage mit einem Molekül pro Einheitszelle, blau: Submonolage mit einem Molekül pro Einheitszelle. Die Spots der Ag(111)-Oberfläche sind nicht im gezeigten Ausschnitt enthalten, ihre Richtung ist in den mittleren Abbildungen durch weiße Pfeile gekennzeichnet. SPA-LEED-Aufnahmen (rechts) von relaxierter Monolage und Submonolage mit eingezeichneten Einheitszellen. Im unteren Bild sind die sichtbaren Reflexe mit der entsprechenden Farbe der zugehörigen Phase zugeordnet, wobei die doppelt markieren Spots zu beiden Phasen gehören.

5. NTCDA/Ag(111)

Tabelle 5.1: Parameter der Überstrukturen der relaxierten Monolage mit zwei bzw. einem Molekül pro Einheitszelle und der Submonolage. Die Parameter für die relaxierte Monolage entstammen [Kil08b]. Die Normierung der Basisvektoren für die Submonolage erfolgte anhand der Spots der relaxierten Monolage. **a**, **b**: Basisvektoren im Realraum, α , β : Winkel von **a**, **b** zur Silberatomreihe der Oberfläche, γ : Winkel zwischen **a** und **b**.

Struktur	relaxierte Monolage	relaxierte Monolage	Submonolage
Matrix	$\begin{pmatrix} 4,00 & 0,00 \\ 3,00 & 6,00 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3,5 & 3 \\ -0,5 & 3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3,5 & 3 \\ -4,5 & 2 \end{pmatrix}$
a (Å)	11,57	9,48	9,48
b (Å)	15,04	9,48	16,68
α (°)	0	52,4	52,41
β (°)	90	127,6	162,52
γ (°)	90	75,2	110,11
Fläche (Å ²)	174	87	148,5
Moleküle/EZ	2	1	1

Die Struktur des SPA-LEED-Bildes der Submonolage lässt sich durch das blau hinterlegte Modell erklären. Das Beugungsbild zeigt, dass einer der zur Einheitszelle der Submonolage gehörenden LEED-Reflexe mit einem der relaxierten Monolage identisch ist. Für die Realraumstruktur ergibt sich, dass der Molekülabstand in einer Richtung unverändert zur relaxierten Monolage ist, während der Basisvektor in die andere Richtung verschiebt. Zum Vergleich sind die Positionen der NTCDA-Moleküle, die sie in der relaxierten Monolage hatten, mit grünen Kreisen markiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich vollständige Reihen von Molekülen verschieben. Wie bereits in der relaxierten Monolage befinden sich in der Submonolagenstruktur jeweils die Hälfte der Moleküle auf Brücken- und die andere Hälfte auf on-top-Plätzen. Die Struktur der relaxierten Monolage wird zugunsten einer weniger dicht gepackten Struktur aufgegeben, ohne dass sich die Position der Zentren der NTCDA in Bezug auf die Silberatome verändert. Die Strukturänderung muss daher durch einen Energiegewinn erklärt werden, den die Sauerstoffatome erfahren, wenn sie an das Silber statt an Wasserstoffatome eines benachbarten NTCDA binden.

Die verwendeten beziehungsweise berechneten Parameter für die Struktur der relaxierten Monolage und der Submonolage sind in Tabelle 5.1 verzeichnet. Wäre die ganze Oberfläche mit der Submonolagenphase bedeckt, entspräche dies einer Bedeckung von 0,53 ML (59 % der relaxierten Monolage). Wären auf der Oberfläche ausschließlich Domänen von Submonolage und von relaxierter Monolage vorhanden, müsste die Gesamtbedeckung zwi-

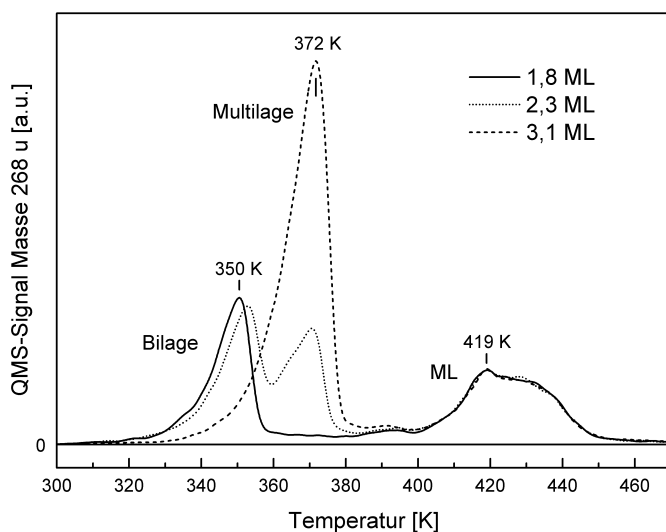


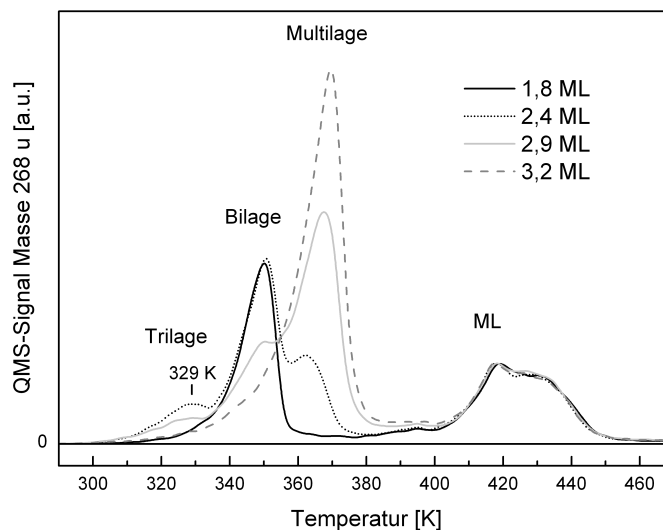
Abbildung 5.10: Serie von thermischen Desorptionsspektren von Bi- und Multilagen von NTCDA/Ag(111), die bei 77 K aufgedampft wurden. Die Heizrate beträgt 1 K/s.

schen 0,53 ML und 0,9 ML liegen. Die Integration eines TPD-Signals ergibt, dass nach dem Heizen auf 430 K nur noch etwa 0,35 ML auf der Probe vorhanden sind. Es müssen also zusätzlich Bereiche vorliegen, in denen die Probe nicht von NTCDA bedeckt ist.

5.3 Bilage

Eine TPD-Serie mit einer Anfangsbedeckung der Probe von 1,8 – 3,1 ML NTCDA, aufgedampft bei $T_S = 77$ K, ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Bei einer über 2 ML hinausgehenden Bedeckung verschwindet der Bilagenpeak bei 350 K schrittweise und wird durch einen Peak bei 375 K ersetzt. Dieser neue Peak geht bei den von uns untersuchten Bedeckungen von bis zu 5 ML nicht in Sättigung und stellt daher die Desorption der Multilage dar. Das Desorptionsmaximum der Multilage befindet sich bei 22 K höherer Temperatur als das der Bilage. Letztere stellt daher eine metastabile Phase dar, die sich beim ersten Auftreten von Kristallisationskeimen in eine kristalline Multilage umwandelt. Ein entsprechendes Verhalten von Benzol/Ru(001) wurde intensiv von Jakob *et al.* mittels IRAS und TPD untersucht. [Jak89, Jak96] Als Ursache hierfür wurde ein Entnetzungsprozess und die Bildung energetisch stabilerer 3D-Kristalle genannt. Dabei verliert die metastabile Phase mit wachsender Bedeckung an Stabilität. Durch verstärkte Bewegung der Moleküle kommt es zu leichter Transformation in den stabileren Zustand, die Umwandlung findet daher bei umso niedrigerer Temperatur statt, je höher die Anzahl der Moleküle in der metastabilen Schicht ist.

Abbildung 5.11: Serie von thermischen Desorptionsspektren von NTCDA/Ag(111), die bei 290 K aufgedampft wurden. Die Heizrate beträgt 1 K/s.



Die hohe thermische Stabilität und die damit verbundene hohe Desorptionstemperatur der Multilage von 372 K hat bedeutsame Konsequenzen für die Präparation der komprimierten Monolage: Die Umwandlung von der komprimierten in die relaxierten Monolage beginnt ab 360 K, vgl. Abschnitt 5.1.2. Um die Multilage zu desorbieren, muss die Schicht auf 380 K geheizt werden. Dabei desorbiert zwangsläufig ebenfalls ein Teil der Moleküle der komprimierten Monolage und das Ergebnis ist die schon in Abbildung 5.4 gezeigte Mischphase bei 380 K. Die Desorption der schwächer gebundenen zweiten Lage für eine Anfangsbedeckung von bis zu zwei ML dagegen erfolgt bei 350 K und lässt die komprimierte Monolage unbeschädigt. Da die Präparation der relaxierten Monolage durch Heizen auf 400 K erfolgt, ist die Anfangsbedeckung hierfür unkritisch, was durch alle von uns untersuchten Schichten im Bereich bis 20 ML bestätigt werden konnte.

5.4 Trilage

In Abbildung 5.11 ist eine TPD-Serie von bei $T_s = 290$ K aufgedampften Schichten mit Bedeckungen von 1,8–3,2 ML dargestellt. Wie bei den kalt aufgedampften Schichten sind bei Bedeckungen zwischen ein und zwei Monolagen die uns bekannten Kurvenverläufe der Mono- und Bilage zu beobachten, mit den Desorptionsmaxima bei 419 K und 350 K. Mit wachsender Anfangsbedeckung (2,4 ML und 2,9 ML) bildet sich eine weitere Lage, die vor der Bilage bei 329 desorbiert. Sie stellt ebenso wie die Bilage eine metastabile Phase dar, da sie beim Auftreten erster Multilagenkeime zugunsten der Ausbildung ei-

ner kristallinen 3D-Schicht unterdrückt wird. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um eine parallel auf der Bilage orientierte dritte Lage handelt, also eine Trilage. Bei einer Anfangsbedeckung von 3,2 ML kommt es nicht mehr zur Entstehung von Bi- oder Trilage, stattdessen wird direkt eine kristalline Multilage gebildet. Die Bildung der Trilage wurde nur nach Aufdampfen bei 290 K beobachtet. Es ist anzunehmen, dass sich durch die Deposition bei erhöhter Proben temperatur eine gut geordnete erste Lage ausbildet, auf der dann die Bilage als ausreichend ebene Schicht entsteht, um eine dritte parallele Schicht zu ermöglichen. Das Aufdampfen bei einer Proben temperatur von 77 K dagegen führt zunächst zu einem ungeordneten Wachstum und damit der Existenz von Molekülen in vielen unterschiedlichen Orientierungen. Dadurch wird die Bildung von Kristalliten und daraus resultierend der Multilage schon bei niedrigerer Bedeckung begünstigt und es kommt nicht zur Ausbildung einer dritten parallelen Lage.

5.5 Multilagen

Deponiert man eine Menge von mehr als zwei Monolagen NTCDA/Ag(111) bei 77 K oder von mehr als 3,2 ML bei 290 K, führt dies beim Heizen der Schicht zum Wachstum von kristallinen Multilagen. Die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche hängt dabei von der Proben temperatur beim Aufdampfen, der deponierten Menge sowie einer eventuell vorhandenen Vorbedeckung ab.

Abbildung 5.12 **A** zeigt die IRAS-Serie einer Anfangsbedeckung von vier Monolagen NTCDA, die bei $T_S = 77$ K aufgedampft wurden. Die Schicht wurde in Schritten von 10 – 25 K geheizt und zur Messung wieder auf $T_S = 77$ K abgekühlt. Dargestellt sind der Übersichtlichkeit halber nur Messungen im Abstand von jeweils 50 K.

NTCDA wächst bei tiefen Temperaturen amorph, was sich im Vorhandensein von Vibrationsmoden aller drei Richtungen des Moleküls im obersten Spektrum (100 K) zeigt. Bis 200 K zeigen sich nur leichte Veränderungen, die Moleküle behalten aber ihre amorphe Anordnung bei. Nach Heizen über 200 K sind im Spektrum erste Umordnungsprozesse zu beobachten: Einige der Peaks gewinnen an Intensität oder erscheinen erstmals (760 cm^{-1} , 1123 cm^{-1} , 1303 cm^{-1}), während andere Peaks kleiner werden oder ganz verschwinden (1047 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1746 cm^{-1}). (Die in Klammern genannten Schwingungsfrequenzen stellen jeweils eine Auswahl dar und stehen repräsentativ für weitere Schwingungsmoden, die sich ebenso verhalten, ohne einzeln genannt zu werden.) Der Grund dafür ist ein Kristallisationsprozess und die daraus resultierende Änderung der Orientierung relativ zur

5. NTCDA/Ag(111)

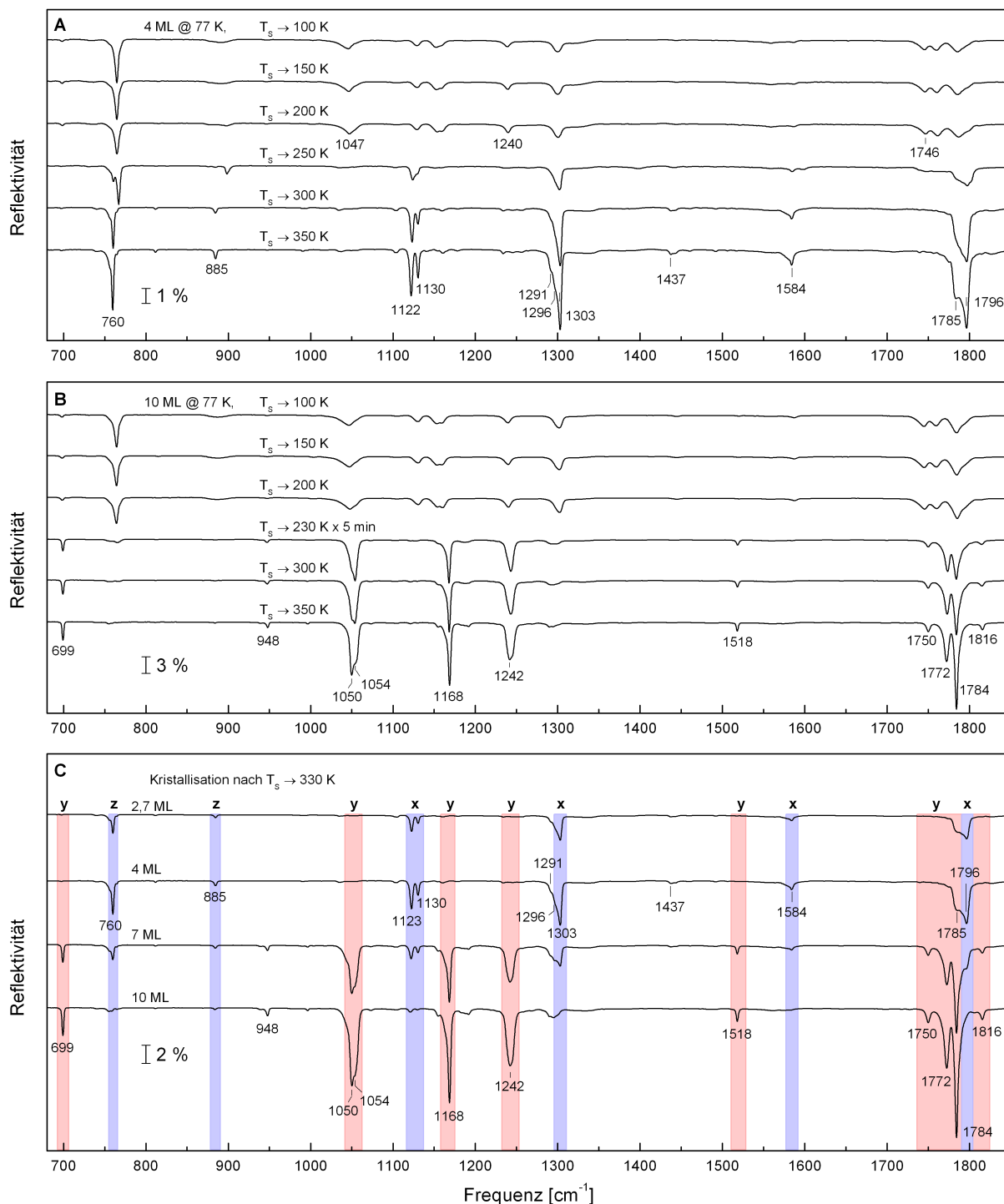


Abbildung 5.12: IRAS-Spektren von NTCDA/Ag(111) verschiedener Anfangsbedeckungen, aufgedampft bei $T_s = 77$ K, mit 1 K/s zur angegebenen Temperatur geheizt und zur Messung auf 77 K gekühlt. **A:** 4 Monolagen, **B:** 10 Monolagen, **C:** Spektren der kristallinen Schichten nach Heizen auf 330 K für 2,7 ML, 4 ML, 7 ML und 10 ML. Blau markiert sind die Banden, die sich für Schichten ≤ 4 ML ausbilden, rot die für Schichten ≥ 7 ML.

Oberfläche. Bis 350 K ist die kristalline Phase stabil und geht ab 360 K durch beginnende Desorption zurück.

Abbildung 5.12 **B** zeigt eine entsprechende Serie für eine Anfangsbedeckung von zehn Monolagen. Das obere Spektrum unterscheidet sich bis auf die absolute Intensität kaum von dem der vier Monolagen bei der entsprechenden Temperatur, auch hier liegt amorphes Wachstum vor. Die thermische Entwicklung verläuft ebenfalls ähnlich, ab 200 K kommt es zu ersten Kristallisationsprozessen, was zur Ausbildung einiger charakteristischer Vibrationsbanden (699 cm^{-1} , 1168 cm^{-1} , 1784 cm^{-1}) und zum Verschwinden anderer (764 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1301 cm^{-1}) führt. Die resultierende Phase verliert ab 370 K an Intensität.

In Abbildung 5.12 **C** sind Spektren verschiedener Anfangsbedeckungen nach Heizen auf 330 K zusammen dargestellt. Die Kristallisation und damit die Aus- bzw. Rückbildung der einzelnen Linien ist dann weitestgehend abgeschlossen. Der Vergleich zeigt, dass die Schwingungsmoden in zwei komplementäre Gruppen zerfallen: Die blau markierten erscheinen ausschließlich in den Spektren der Schichten ≤ 4 ML, die rot markierten nur in denen ≥ 7 ML. Im Bereich zwischen 4 ML und 7 ML wurden keine weiteren Schichten untersucht.

Durch DFT-Rechnungen [Ton11] ist es möglich, Schwingungen des isolierten Moleküls zu berechnen und diese Werte mit den gemessenen Moden zu vergleichen. Einige der beobachteten Schwingungen konnten somit eindeutig ihren Richtungen relativ zum NTCDA-Molekül zugeordnet werden und sind in der Abbildung angegeben. Die im dargestellten spektralen Bereich von uns beobachteten Moden sind in Tabelle 5.2 vollständig den berechneten Frequenzen zugeordnet. Die Definition von x-, y- und z-Richtung ist bereits in Abbildung 5.6 erläutert. Es fällt auf, dass für Schichten mit einer Anfangsbedeckung von bis zu vier Monolagen nur Schwingungen in x- und in z-Richtung auftreten, während für Schichten ab sieben Monolagen ausschließlich Schwingungen in y-Richtung angeregt werden. Nach der Auswahlregel für Metalloberflächen müssen sichtbare Schwingungen eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzen (vgl. Kapitel 2.1.3), umgekehrt können wir schließen, dass Schwingungen, die in der amorphen Phase auftreten, aber durch den Ordnungsprozess verschwinden, in der jeweiligen kristallinen Phase eine Richtung parallel zur Oberfläche haben müssen. Wir können also die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche bestimmen: Für die Schichten bis 4 Monolagen liegt die y-Achse parallel zum Metall, x- und z-Richtung besitzen eine senkrechte Komponente. Das Molekül liegt also mit den Sauerstoffatomen auf dem Metall auf und nimmt eine verkippte Position ein. Für kristalline Multilagen mit einer Bedeckung ab sieben Monolagen sind sowohl x- als

5. NTCDA/Ag(111)

Tabelle 5.2: Auflistung der berechneten Schwingungsfrequenzen am isolierten NTCDA-Molekül mit nichtverschwindender Oszillatorstärke [Ton11] und den experimentell bestimmten Schwingungsmoden an Multilagen im Bereich von $699 - 1824 \text{ cm}^{-1}$. Die berechneten Werte konnten vollständig den im dargestellten spektralen Bereich gemessenen zugeordnet werden.

Experimentelle Frequenz (cm^{-1})	Berechnete Frequenz (cm^{-1})	Symmetrie	Schichtdicke (ML)
699	697	y	≥ 7
760	748	z	≤ 4
767	752	z	≤ 4
885	882	z	≤ 4
948	954	y	≥ 7
1042, 1050, 1054	1069	y	≥ 7
1123, 1130	1135	x	≤ 4
1168	1187	y	≥ 7
1242	1281	y	≥ 7
1291, 1296, 1303	1317	x	≤ 4
1437	1475	x	≤ 4
1518	1560	y	≥ 7
1584	1614	x	≤ 4
1750, 1772, 1784, 1816	1789	y	≥ 7
1785, 1796	1824	x	≤ 4

auch z-Richtung (fast vollständig) parallel zur Oberfläche ausgerichtet, lediglich y hat eine senkrechte Komponente. Das Molekül muss damit fast exakt senkrecht stehen und mit den Wasserstoff-Atomen einer seiner Kanten zur Oberfläche zeigen.

In Tabelle 5.2 sind einigen berechneten Frequenzen mehrere experimentelle Werte zugewiesen. Die einzelnen Schwingungen des freien Moleküls spalten hier in mehrere Schwingungen für das gebundene Molekül auf. Befindet sich ein Molekül in einem Kristall mit mehreren Molekülen pro Einheitszelle (oder anderweitig in einer nicht isotropen Umgebung), so spalten die Energieniveaus auf. Vorher identische Molekülbindungen schwingen dadurch nun mit voneinander abweichender Frequenz. Dieser Effekt ist als Davydov-Aufspaltung bekannt.

Abbildung 5.13 **A** und **B** zeigen die von Born und Heywang per Röntgenbeugung bestimmte Kristallstruktur von NTCDA. [Bor90] Der interplanare Abstand der Moleküle entlang Achse b ist mit $3,25 \text{ \AA}$, der Winkel zwischen der Normalen der Molekülebene zu Achse b mit $47,9^\circ$ angegeben.

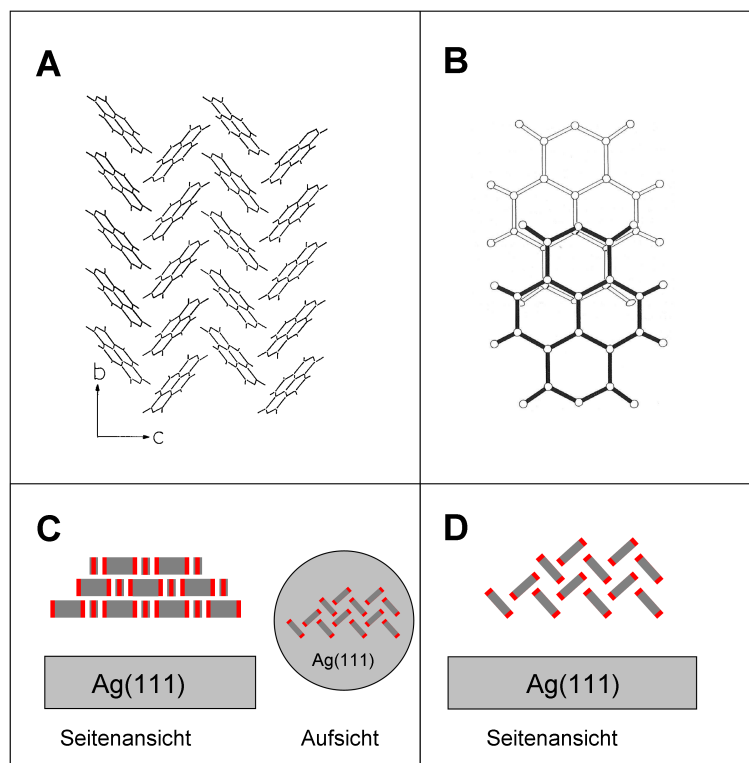


Abbildung 5.13: **A:** Kristallstruktur im NTCDA-Festkörper. **B:** Überlapp der Moleküle im NTCDA-Festkörper. Beide Abbildungen entnommen aus [Bor90]. **C:** Orientierung der Moleküle in der senkrechten Multilagenphase relativ zur Ag(111)-Oberfläche, Seitenansicht und Aufsicht. **D:** Orientierung der Moleküle in der verkippten Multilagenphase relativ zur Ag(111)-Oberfläche, Seitenansicht.

Geht man von der per IRAS ermittelten Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche aus und nimmt an, dass sie sich innerhalb der Kristallite untereinander so anordnen, wie es aus dem Festkörper bekannt ist, bekommt man als Resultat die in Abbildung 5.13 **C** und **D** dargestellte Anordnung für die senkrechte bzw. die verkippte Multilagenphase. Zwischen Multilage und dem Ag(111)-Kristall wurde bewusst eine Lücke gelassen. Die Frage, ob sich in diesem Bereich unter den kristallinen Multilagen eine anders orientierte innere Grenzschicht ausbildet oder ob diese direkt auf der Silberoberfläche wachsen, wird in Abschnitt 5.7 behandelt.

In Abbildung 5.14 werden Entstehung und Entwicklung der senkrechten Multilagenphase anhand zweier Serien von 20 ML NTCDA/Ag(111), die bei 77 K aufgedampft wurden, dargestellt. In der ersten Serie wurden im Temperaturbereich des Kristallisationsvorgangs

5. NTCDA/Ag(111)

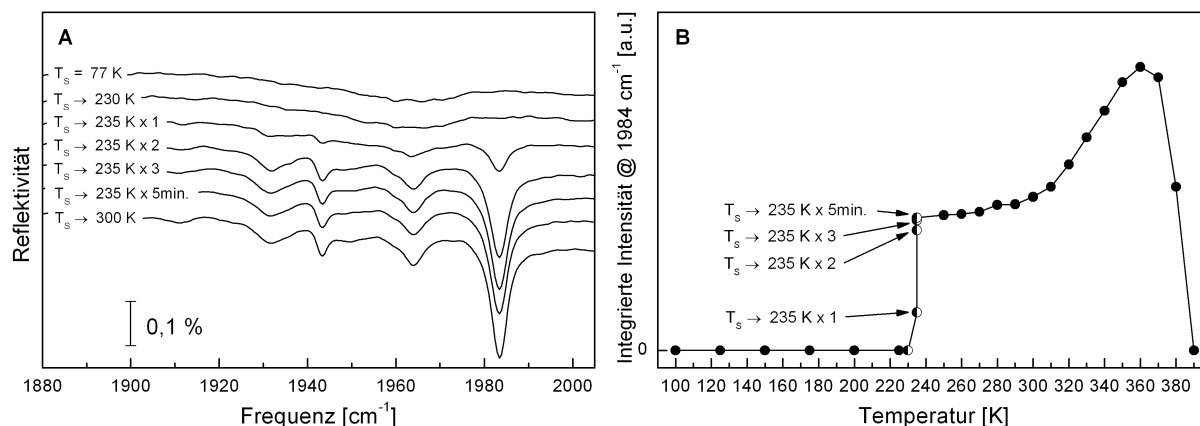


Abbildung 5.14: Entwicklung des Multilagenpeaks bei 1984 cm^{-1} zweier Schichten von 20 ML NTCDA/Ag(111). Es wurde jeweils zur angegebenen Temperatur geheizt und zur Messung auf unter 90 K abgekühlt. Auf 235 K wurde mehrfach hintereinander geheizt und dazwischen jeweils eine Messung durchgeführt, um den Kristallisationsprozess zu beobachten. **A:** IR-Serie im spektralen Bereich von $1880\text{--}2005\text{ cm}^{-1}$. Die Kristallisation beginnt bei 235 K. **B:** Integrierte Intensität des Peaks bei 1984 cm^{-1} . In der Serie mit den ausgefüllten Datenpunkten wurden im Temperaturbereich des Kristallisationsvorgangs zwischen 225 K und 250 K keine Messungen durchgeführt, dies wurde in einer zweiten Messreihe an einer entsprechenden Schicht ergänzt (halbgefüllte Datenpunkte).

zwischen 225 K und 250 K keine Messungen durchgeführt, dies wurde in einer zweiten Messreihe an einer entsprechenden Schicht ergänzt. **A** zeigt einen Ausschnitt der IR-Serien. Die betrachtete Linie bei 1984 cm^{-1} kann aufgrund des beobachteten Verhaltens dem Inneren der kristallinen, dreidimensionalen Multilageninseln zugeordnet werden. In **B** ist die integrierte Intensität dieser Linie in Abhängigkeit der Endtemperatur der vorhergegangenen Heizrampe aufgetragen. Die Schicht liegt bis einschließlich 230 K als ungeordneter NTCDA-Film vor; die zur kristallinen Multilage gehörende Linie ist noch nicht vorhanden. Durch Heizen auf 235 K beginnt sehr abrupt der Phasenübergang von der amorphen in die kristalline Phase; die Linie gewinnt sprunghaft an Intensität. Der Übergang wird durch mehrfache Wiederholung des Heizvorganges abgeschlossen. Ab 270 K steigt die Intensität des Peaks wieder deutlich an, was auf Entnetzung und Ostwaldreifung hinweist. Ab 360 K ist die Desorption der NTCDA-Moleküle der dominierende Prozess und führt zum zügigen Verschwinden des Peaks.

In Abbildung 5.15 ist die thermische Entwicklung der bereits in Abbildung 5.14 gezeigten Schicht im spektralen Bereich einer der charakteristischen Banden der komprimierten Monolage bei 740 cm^{-1} dargestellt. Durch Heizen bildet sich unter der kristallinen Mul-

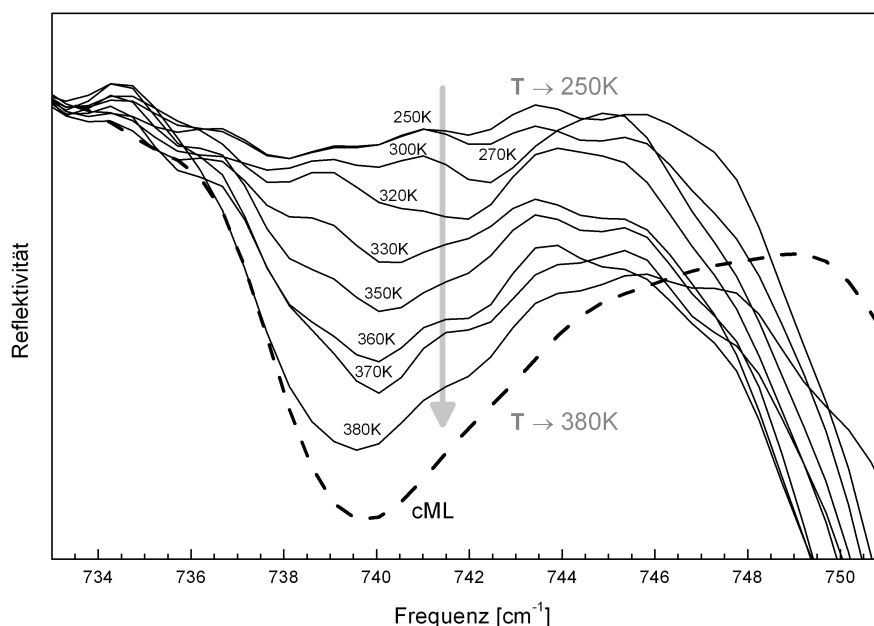


Abbildung 5.15: Thermische Entwicklung der Schicht von 20 ML NTCDA/Ag(111) im spektralen Bereich von 731 – 751 cm^{-1} . Die Messungen wurden bei 77 K durchgeführt. Zum Vergleich ist zusätzlich ein Spektrum einer komprimierten Monolage dargestellt.

tilage die komprimierte Monolage aus. Durch Ostwaldreifung wird die Monolage weiter freigelegt und der Anteil der bedeckten Monolage (742 cm^{-1}) sinkt.

Die Beobachtung, dass es abhängig von der Anfangsbedeckung zwei unterschiedliche Kristallstrukturen gibt, führt zu der Frage, ob man bei vorgegebener Menge an NTCDA durch die Variation weiterer Parameter das Wachstum zusätzlich beeinflussen kann.

Wächst man eine Anfangsbedeckung von 4 ML NTCDA bei Raumtemperatur ($T_s = 290 \text{ K}$) auf, so zeigt sich ein kristallines Wachstum, das nicht den kalt aufgewachsenen 4 ML (verkippte Multilage) entspricht. Der direkte Vergleich ist in Abbildung 5.16 in Spektrum a und b zu sehen. Die kalt aufgedampfte Schicht bildet durch die Kristallisation die bereits weiter oben diskutierten Schwingungsbanden, die der verkippten Multilagenstruktur zugeordnet wurden. Die warm aufgedampfte Schicht hingegen entwickelt Banden bei Frequenzen, die davon deutlich abweichen. Heizt man die warm aufgedampfte Schicht auf 330 K, um den Kristallisationsprozess abzuschließen (Spektrum c), so ist deutlich zu erkennen, dass die Orientierung der Moleküle gerade derjenigen in der kristallisierten Schicht von kalt aufgewachsenen 10 ML (senkrechte Multilage, Spektrum d) entspricht;

5. NTCDA/Ag(111)

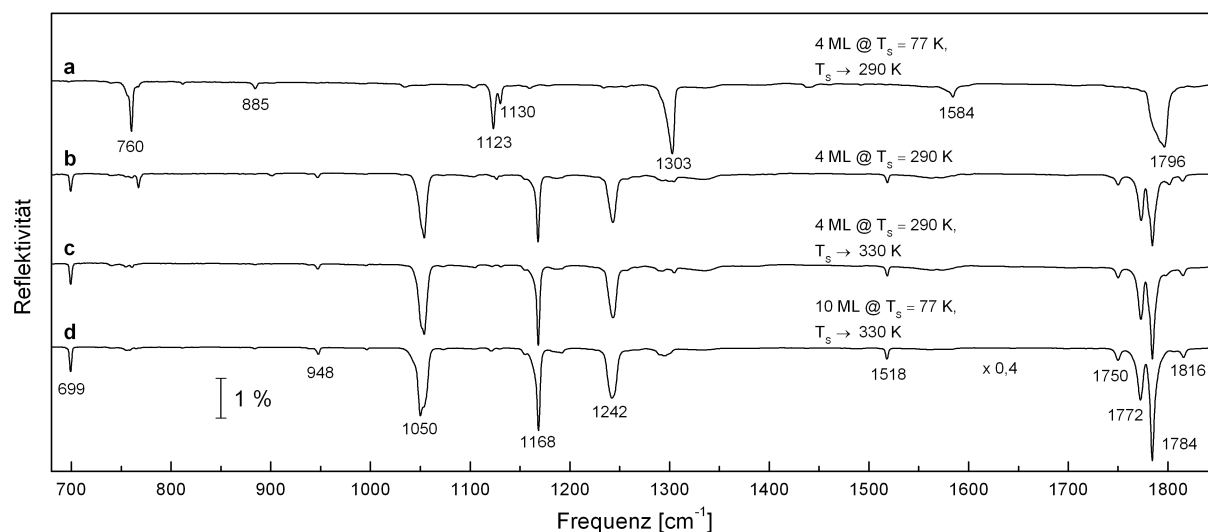


Abbildung 5.16: IRAS-Spektren verschiedener Bedeckung und Präparation, gemessen bei T_S = 77 K. Die bei 290 K aufgedampfte Schicht von 4 ML (Spektrum b) unterscheidet sich deutlich von der kalt aufgedampften und anschließend geheizten Schicht (Spektrum a). Nach Kristallisation (Spektrum c) entspricht die Struktur der kristallinen Phase der 10 ML (Spektrum d).

die charakteristischen Linien für die verkippte Multilage fehlen nahezu vollständig. Es ist also möglich, auch für Schichten ≤ 4 ML durch Aufdampfen bei erhöhter Proben-temperatur die Kristallstruktur mit senkrechter Orientierung der Moleküle zu erhalten. Ein Versuch, diese Beobachtung zu erklären, erfolgt später.

Ist es umgekehrt möglich, die dickeren Schichten ≥ 7 ML in der verkippten Kristallstruktur anzuordnen? Eine dünne Multilage von 4 ML Anfangsbedeckung wird dazu kalt aufgedampft und bei 330 K in der verkippten Struktur kristallisiert. Diese soll Kristallisationskeime in der gewünschten Orientierung für das anschließend nachdosierte Material zur Verfügung stellen (Abbildung 5.17, Spektrum a und b). In Schritten von 2 – 4 ML werden bei 290 K weitere Schichten deponiert. Diese sind durch die erhöhte Temperatur mobil genug, um sich an die schon vorhandene Struktur anzuschließen und nehmen dadurch ebenfalls die verkippte Orientierung ein. Die abgebildeten Spektren nach zusätzlichen 10 ML (Spektrum c) und 20 ML (Spektrum d) bestätigen dies.

5.6 Postdeposition von NTCDA auf komprimierte und relaxierte Monolagen

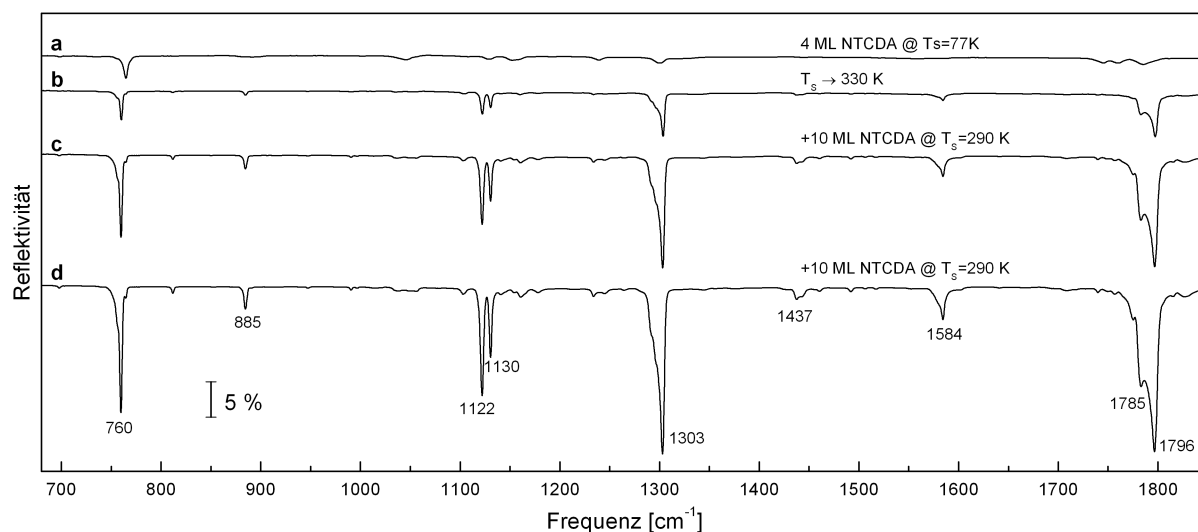


Abbildung 5.17: IRAS-Spektren gemessen bei T_S = 77 K. Die bei 77 K aufgedampfte Schicht von 4 ML (Spektrum a) wird durch Heizen auf 330 K zur Kristallisation gebracht (Spektrum b). Bei Raumtemperatur werden zusätzlich 10 ML aufgedampft, die ebenfalls in der senkrechten Struktur kristallisieren (Spektrum c), weitere 10 ML (Spektrum d) zeigen das gleiche Verhalten.

5.6 Postdeposition von NTCDA auf komprimierte und relaxierte Monolagen

In diesem Kapitel wird das Verhalten von Schichten untersucht, bei denen ausgehend von einer komprimierten bzw. einer relaxierten Monolage als wohldefinierter Ausgangsbedeckung weiteres NTCDA in unterschiedlichen Mengen nachdeponiert wird. Die Präparation der Monolagenphasen ist in 5.1.1 genauer erläutert. Das Aufdampfen des zusätzlichen Materials erfolgt bei 77 K.

Abbildung 5.18 zeigt Infrarotserien der thermischen Entwicklung von jeweils einer komprimierten Monolage NTCDA/Ag(111), auf die zusätzlich 0,8 – 1,5 ML nachdosiert wurde. Die charakteristischen Linien der cML in diesem Bereich befinden sich bei 1105 cm⁻¹, 1256 cm⁻¹ und 1336 cm⁻¹. Die zusätzliche Bedeckung wächst bei T_S = 77 K zunächst amorph auf, was man in den ersten Spektren der abgebildeten Serien am Vorhandensein von vielen, vergleichsweise breiten Schwingungsbanden erkennt. An der starken Veränderung (Verbreiterung, Verschiebung, Schwächung) der Linien im Vergleich zur komprimierten Monolage ist zu erkennen, dass das zusätzlich aufgebrachte NTCDA die Probe flächig bedeckt und die Moleküle sich nicht zu Inseln anordnen. Beim Heizen auf T_S = 250 K bil-

5. NTCDA/Ag(111)

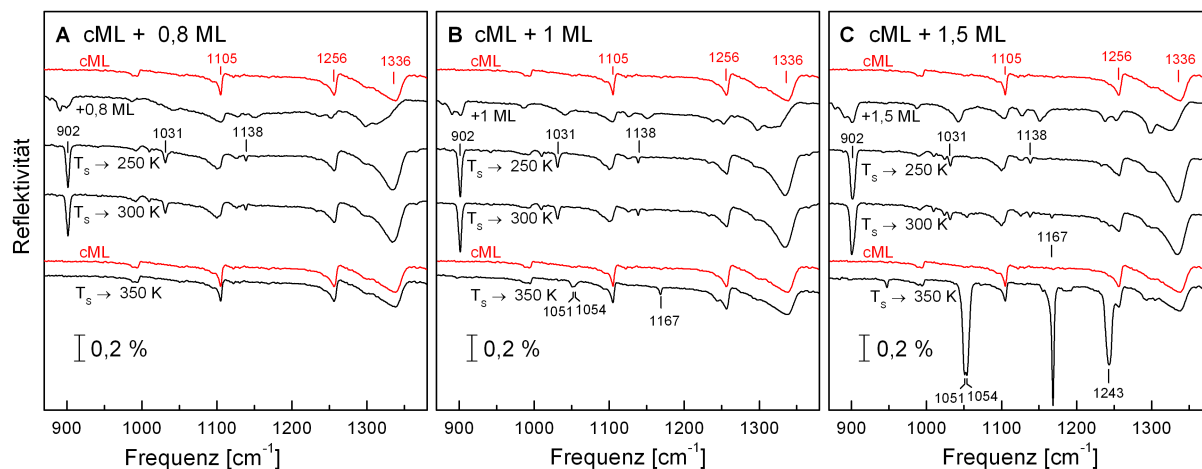


Abbildung 5.18: IRAS-Spektren im spektralen Bereich von $870 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ der thermischen Entwicklung von Schichten unterschiedlicher Bedeckung, die durch Postdeposition von zusätzlichem NTCDA auf eine wohldefinierte komprimierte Monolage NTCDA/Ag(111) erzeugt wurden. Die Postdeposition erfolgte bei $T_s = 77 \text{ K}$, alle Messungen bei $T_s \leq 90 \text{ K}$. Die Spektren der gemessenen Serien sind schwarz dargestellt, wobei das obere Spektrum der komprimierten Monolage mit Zusatzbedeckung entspricht und für die weiteren Messungen zu der unter dem jeweiligen Spektrum angegebenen Temperatur (250 K , 300 K , 350 K) geheizt wurde. Über dem ersten und dem letzten Spektrum sind Daten einer komprimierten Monolage in rot zum Vergleich abgebildet. **A:** Komprimierte Monolage plus $0,8$ Monolagen, **B:** komprimierte Monolage plus 1 Monolage, **C:** komprimierte Monolage plus $1,5$ Monolagen.

det sich eine parallel orientierte Bilage (902 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} und 1138 cm^{-1}). Diese desorbiert bei einer Zusatzbedeckung von weniger als einer Monolage (**A**) durch $T_s \rightarrow 350 \text{ K}$ vollständig, es bleibt ausschließlich die komprimierte Monolage zurück. Bei einer Zusatzbedeckung von einer Monolage (**B**) verschwindet die parallele Phase durch $T_s \rightarrow 350 \text{ K}$ und wandelt sich zumindest teilweise in die Multilagenphase mit senkrechter Orientierung der Moleküle um (885 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} , 1243 cm^{-1}). Die Linien der Multilagenphase erscheinen im Spektrum zusätzlich zu denen der komprimierten Monolage, ohne deren Form oder Intensität zu verändern. Wie bereits anhand des Spektrums der amorphen Zusatzbedeckung erläutert wurde, verändert eine flächige Bedeckung die Signatur der darunterliegenden Schicht deutlich. Da dies hier nicht der Fall ist, kann man folgern, dass die kristalline Multilagenphase nur einen sehr kleinen Teil der Monolage bedeckt oder ersetzt und die Moleküle sich daher zu dreidimensionalen Clustern angeordnet haben müssen. Wäre dagegen ein nennenswerter Teil der komprimierten Monolage ersetzt, wäre die Intensität der Moden um den entsprechenden Anteil reduziert. Eine Be-

5.6 Postdeposition von NTCDA auf komprimierte und relaxierte Monolagen

deckung der komprimierten Monolage auf einem größeren Flächenanteil hätte zusätzlich zu den Moden der unbedeckten komprimierten Monolage die Existenz von verschobenen Moden zur Folge, man würde also Doppelpeaks oder verbreiterte Linien erzeugen. Bei einer Zusatzbedeckung von 1,5 ML ist bei der Entstehung der parallelen Phase bei 902 cm^{-1} eine leichte Verbreiterung zu erkennen, die darauf hinweist, dass die Bilage teilweise von weiteren Molekülen bedeckt ist. Die Intensität bei 902 cm^{-1} entsteht also jeweils in Teilen aus Signal der unbedeckten und der bedeckten Bilage und eventuell aus zusätzlichem Signal der die Bilage bedeckenden, ebenfalls parallelen Schicht. Nach Heizen auf $T_S = 350\text{ K}$ hat sich die gleiche kristalline Multilagenphase wie in **B** gebildet. Auch in diesem Fall treten die Linien der Multilagenphase zusätzlich zu denen der komprimierten Monolage auf, ohne deren Form zu verändern. Die komprimierte Monolage ist also weiterhin die Phase, die die Bedeckung in der Fläche bestimmt, die Festkörperphase dagegen wächst offensichtlich dreidimensional. Explizit ist auch zu bemerken, dass die komprimierte Monolage nach Umwandlung und Desorption der parallelen Phase stabil ist und sich nicht zugunsten der Clusterbildung auflöst. Bei weiterem Heizen der Schicht in **C** mit 1,5 zusätzlichen Monolagen (Spektren hier nicht gezeigt) ist sie auch nach einem weiteren Heizschritt auf $T_S = 360\text{ K}$ noch unbeschädigt, während die Intensität der Festkörperphase bei 1167 cm^{-1} schon auf etwa ein Drittel ihres maximalen Wertes abgefallen ist. Nach Heizen auf $T_S = 380\text{ K}$ ist die kristalline Multilage dann vollständig verschwunden und auch die komprimierte Monolage beginnt, sich in relaxierte Monolage umzuwandeln. Die breite Schwingungsbande bei 1336 cm^{-1} entspricht einer totalsymmetrischen Schwingung, die ausschließlich durch den dynamischen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat ein veränderliches Dipolmoment besitzt und dadurch infrarotaktiv wird. Mit Ausbildung der parallelen Phase gewinnt diese Mode deutlich an Intensität, der dynamische Ladungstransfer wird also stärker. Der Intensitätsverlauf ist prinzipiell nicht ungewöhnlich, das entsprechende Verhalten ist auch beim Übergang von komprimierter zu relaxierter Monolage zu beobachten. Durch Kontrolle der Linien im Bereich $704\text{--}755\text{ cm}^{-1}$, deren Charakteristik bereits in Abbildung 5.5 erläutert wurde, lässt sich aber verifizieren, dass die darunterliegende Monolage in komprimierter und nicht in relaxierter Form vorliegt.

Abbildung 5.19 zeigt Infrarotserien der thermischen Entwicklung von jeweils einer relaxierten Monolage NTCDA/Ag(111), auf die zusätzlich 0,3 – 2,5 ML NTCDA nachdosiert wurde. Die charakteristischen Linien der rML in diesem spektralen Bereich befinden sich bei 1118 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} und 1333 cm^{-1} . Die zusätzliche Bedeckung führt auch bei

5. NTCDA/Ag(111)

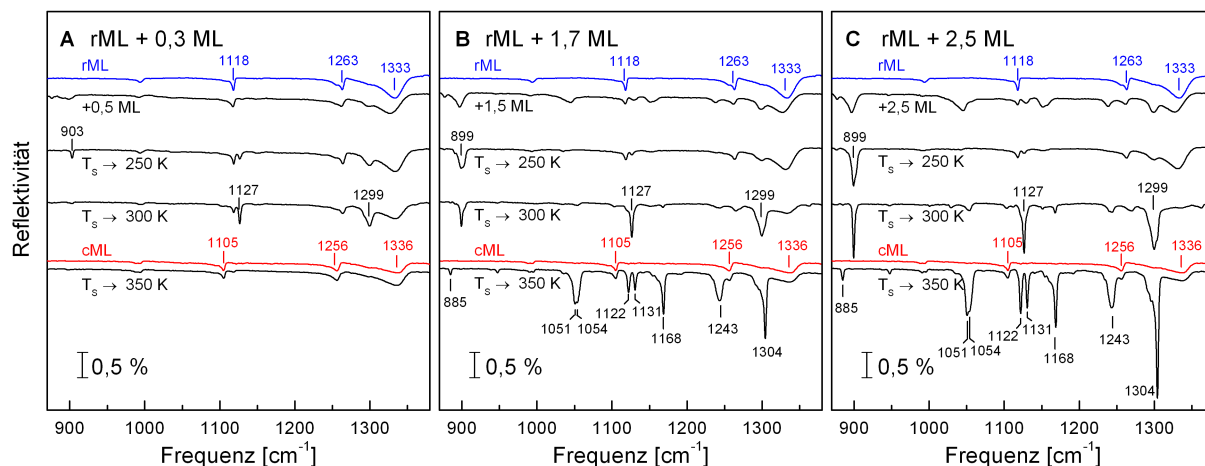


Abbildung 5.19: IRAS-Spektren im spektralen Bereich von $870 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ der thermischen Entwicklung von Schichten unterschiedlicher Bedeckung, die durch Postdeposition von weiterem NTCDA auf eine wohldefinierte relaxierte Monolage NTCDA/Ag(111) erzeugt wurden. Die Postdeposition erfolgte bei $T_s = 77 \text{ K}$, alle Messungen bei $T_s \leq 90 \text{ K}$. Die Spektren der gemessenen Serien sind schwarz dargestellt, wobei das obere Spektrum der relaxierten Monolage mit Zusatzbedeckung entspricht und für die weiteren Messungen zu der unter dem jeweiligen Spektrum angegebenen Temperatur (250 K , 300 K , 350 K) geheizt wurde. Über dem ersten Spektrum sind Daten einer relaxierten Monolage in blau, über dem letzten Spektrum Daten einer komprimierten Monolage in rot zum Vergleich abgebildet. **A:** Relaxierte Monolage plus 0,3 Monolagen, **B:** relaxierte Monolage plus 1,7 Monolagen, **C:** relaxierte Monolage plus 2,5 Monolagen.

der relaxierten Monolage zur Entstehung von vielen zusätzlichen, verhältnismäßig breiten Schwingungsbanden, was auf amorphes Wachstum hindeutet. Die Veränderungen zum Spektrum der relaxierten Monolage bestehen in niedrigerer Intensität und leichter Positionsverschiebung ihrer charakteristischen Linien. Nach Heizen auf $T_s = 250 \text{ K}$ nähern sich Intensität und Position wieder ihren ursprünglichen Werten, wobei die verbleibende Abweichung bei größerer Zusatzbedeckung ebenfalls größer ist. Es erscheint eine weitere Linie bei etwa 900 cm^{-1} , was auf die Entstehung einer parallelen Phase hindeutet. Diese nimmt durch den Ordnungsprozess weniger Fläche ein als im amorphen Zustand und lässt damit einen größeren Teil der relaxierten Monolage unbeeinflusst, was die Linien näher an ihre ursprünglichen Positionen bringt. Die relaxierte Monolage hat mit einer Bedeckung von 90% der komprimierten Phase eine weniger dicht gepackte Struktur. Die zusätzlich aufgebrauchten Moleküle haben dadurch die Möglichkeit, sich senkrecht in die vorhandenen Zwischenräume zu stellen und mit den Sauerstoffatomen an das Metall anzukoppeln (1127 cm^{-1} , $T_s = 300 \text{ K}$). Beim weiteren Heizen nimmt die Intensität der

5.6 Postdeposition von NTCDA auf komprimierte und relaxierte Monolagen

zur stehenden Monolage gehörenden Linien zu und die der relaxierten Monolage ab: Es stellen sich weitere Moleküle aus der relaxierten Monolage ebenfalls in gleicher Orientierung auf. Mit steigender Menge der zusätzlichen Bedeckung beobachtet man, dass der Anteil der verbleibenden liegenden Monolage (1333 cm^{-1}) zugunsten der stehenden Monolage abnimmt. Reicht die Zusatzbedeckung also nicht aus, um die komplette Fläche mit den platzsparenden stehenden NTCDA zu bedecken, bleibt auf der restlichen Fläche die relaxierte Monolage bestehen. Die stehende Anordnung ist demzufolge energetisch günstiger als die relaxierte Monolage plus Bilage. Da die Moleküle aus den Flächenanteil der relaxierten Monolage diese jedoch nicht verlassen, um sich an die stehende Monolage anzulagern und dabei unbedeckte Oberfläche zurückzulassen, ist die relaxierte Monolage ihrerseits energetisch günstiger als die stehende Monolage plus unbedeckte Oberflächenbereiche. Weiterhin erfordert die stehende Monolage stehende NTCDA-Moleküle als Keime, an denen die liegenden Moleküle sich aufrichten können.

Zeitgleich zur stehenden Monolage existiert in **B** und **C** weiterhin eine parallele Phase, die sich auf den aufrecht stehenden Molekülen befinden muss. Beim Heizen auf $T_S = 350\text{ K}$ verschwinden sowohl die stehende Monolage als auch die parallele Phase von mehr als einer ML. Zurück bleiben bei einer Zusatzbedeckung von 0,3 ML weniger als eine komprimierte Monolage, obwohl die Gesamtbedeckung für die Bildung einer komprimierten Monolage ausreichend gewesen wäre. Es ist anzunehmen, dass nicht alle stehenden NTCDA schnell genug in die Monolage eingebaut werden können und teilweise der Desorption zum Opfer fallen. Für 1,7 ML und mehr entsteht eine komprimierte Monolage mit zusätzlichen kristallinen Multilagen. Wie im vorhergehenden Fall mit komprimierter Monolage als Ausgangsschicht ist das Spektrum der komprimierten Monolage durch die Multilagen nahezu unbeeinflusst. Die Multilagen wachsen also als dreidimensionale Cluster in die Höhe und nicht flächig auf der Monolage. Abweichend zu obenstehender Situation bilden sich aus der stehenden Monolage jedoch sowohl die senkrechte (885 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} , 1243 cm^{-1}) als auch die verkippte (1122 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} , 1304 cm^{-1}) Form der Multilage. Die Signatur der parallelen Phase auf der relaxierten Monolage (903 cm^{-1}) unterscheidet sich minimal von der auf der komprimierten Monolage (902 cm^{-1}). Bei steigender Bedeckung erscheint zusätzlich eine Linie bei 899 cm^{-1} , die den höherliegenden parallelen NTCDA zugeordnet werden kann, die stärker vom Silber entkoppelt sind. Diese Schwingungsbande verschwindet bei Bildung der stehenden Monolage nicht, sondern wird schärfer, was auf eine parallele Schicht auf der stehenden hinweist.

Abbildung 5.20 zeigt die Entwicklung der verschiedenen Phasen von NTCDA als Funk-

5. NTCDA/Ag(111)

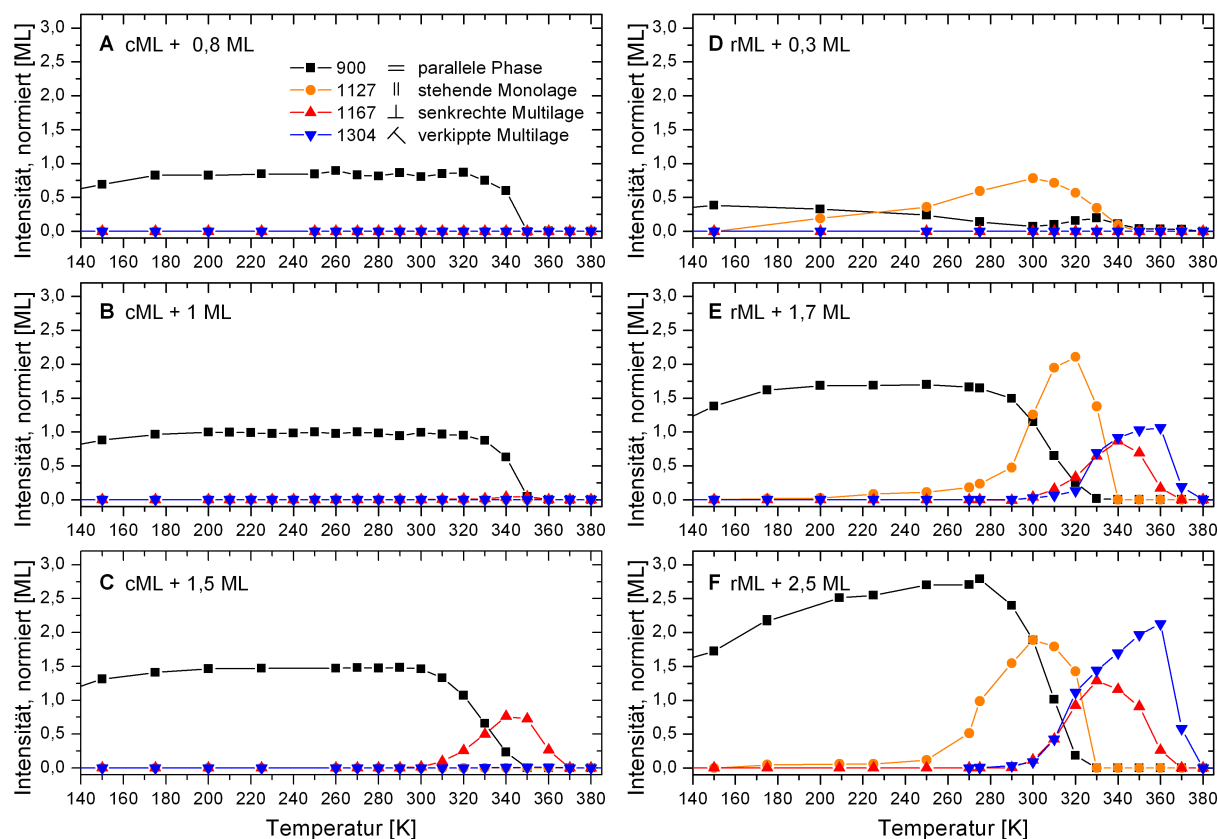


Abbildung 5.20: Entwicklung der verschiedenen Phasen von NTCDA als Funktion der Temperatur. Es wurde zusätzliches NTCDA zwischen 3,3 und 2,5 ML nachdosiert auf eine komprimierte ML (A-C) bzw. relaxierte ML (D-F). Dargestellt sind die Integrale über jeweils eine charakteristische Linie der parallelen Phase bei 900 cm^{-1} (schwarz), der stehenden Monolage bei 1127 cm^{-1} (gelb), der senkrechten und der verkippten Multilagen bei 1167 cm^{-1} (rot) bzw. 1304 cm^{-1} (blau). Die Normierung ist in Anhang A erläutert.

tion der Temperatur. Die Normierung der Intensität erfolgte dergestalt, dass der Wert 1 derjenigen Intensität entspricht, die eine Menge von NTCDA entsprechend einer komprimierten Monolage hätte, wenn sie vollständig in der jeweiligen Phase angeordnet wäre. Sie beruht auf Abschätzungen und Interpolation und dient einem ungefähren Vergleich der Mengenverhältnisse. Die Ermittlung der verwendeten Normierungsfaktoren ist in Anhang A erläutert. Die für Abbildung 5.20 verwendeten Daten entstammen denselben Serien, die den Abbildungen 5.18 und 5.19 zugrunde liegen. Die linke Spalte bezieht sich auf eine zugrunde liegende komprimierte, die rechte Spalte auf eine relaxierte Monolage. Von oben nach unten steigt die Menge der zusätzlichen Bedeckung. Auf der komprimierten Monolage bildet sich für alle zusätzlichen Bedeckungen eine parallele Phase, die bei ca. 200 K

5.6 Postdeposition von NTCDA auf komprimierte und relaxierte Monolagen

ihre volle Intensität erreicht hat. Für zusätzlich bis zu einer Monolage (**A**) beginnt diese ab 330 K zu desorbieren, wobei sich bei gut einer Monolage (**B**) ein kleiner Anteil in die senkrechte Multilagenphase umwandelt. Für mehr als eine zusätzliche Lage (**C**) beginnt die Abnahme der parallelen Phase schon bei etwa 300 K, ein Teil davon geht in die Bildung einer senkrechten Multilage, der Rest desorbiert, vgl. Abschnitt 5.3. Auf der relaxierten Monolage beginnt die Umwandlung der parallelen Phase in die stehende Monolage für $rML+0,3$ ML (**D**) bereits bei 150 K und ist bei 300 K maximal stark ausgebildet. Beim weiteren Heizen fügen sich die Moleküle zu einem Teil in die parallele Monolage ein, ein weiterer Teil bildet eine parallele Bilage, die jedoch bereits bei 340 K desorbiert. Ab 350 K liegt ausschließlich flache Monolage vor. Bei höheren Bedeckungen (**E**, **F**) ist die parallele Phase länger stabil und die Bildung der stehenden Monolage beginnt später. Möglicherweise wird die erste parallele Lage durch die darüberliegenden Moleküle zunächst am Aufstellen gehindert und gewinnt erst durch die zunehmende thermisch bedingte Bewegung die Möglichkeit, erste stehende Keime zu bilden. Bei $rML+1,7$ ML (**E**) beträgt die Menge der aufrecht stehenden NTCDA nach Heizen auf 320 K 2,1 ML, den höchsten im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Wert. Neben der stehenden Monolage kommt es auf der Oberfläche ebenfalls zur Bildung von Multilagen in beiderlei Orientierung. Mit größer werdender Bedeckung (**F**) erreicht die stehende Phase dabei nicht mehr ihren maximal möglichen Wert aus **E**, sondern nimmt schon ab 310 K zugunsten der Multilagenphasen ab. Die senkrechte Multilagenphase wandelt sich ab ca. 330 K in die verkippte um, die schließlich ab 360 K desorbiert.

In Abbildung 5.21 sind die maximal erreichten Werte der stehenden Monolage und der beiden Multilagenphasen über der zusätzlichen Bedeckung aufgetragen. Ergänzend zum bisher betrachteten Bereich sind noch etwas höhere Bedeckungen dargestellt, um zu überprüfen, ob die sich jeweils abzeichnende Tendenz bestätigt werden kann oder nicht. Bei $cML+1$ ML und $cML+1,5$ ML entsteht, wie in Abbildung 5.20 dargestellt, die metastabile Bilage. Diese desorbiert nicht vollständig, sondern geht teilweise in die senkrechte Multilage über. Bei $cML+2,8$ ML wird die geordnete Bilage unterdrückt und das zusätzliche Material kristallisiert nach $T_S \rightarrow 340$ K zunächst zu 100% in der senkrechten Multilage. Die 0,2 ML verkippter Multilage entsteht aus den 2,7 ML der senkrechten Multilage zu einem geringen Anteil während deren Desorption. Für die $rML+1,7$ ML erreicht die stehende Monolage ein Maximum und nimmt für weiter zunehmende Bedeckung leicht, aber deutlich ab. Darauf wird später genauer eingegangen werden. Während bis zur Bedeckung $rML+2,5$ ML die verkippte Multilage die stärker werdende Spezies zu sein scheint,

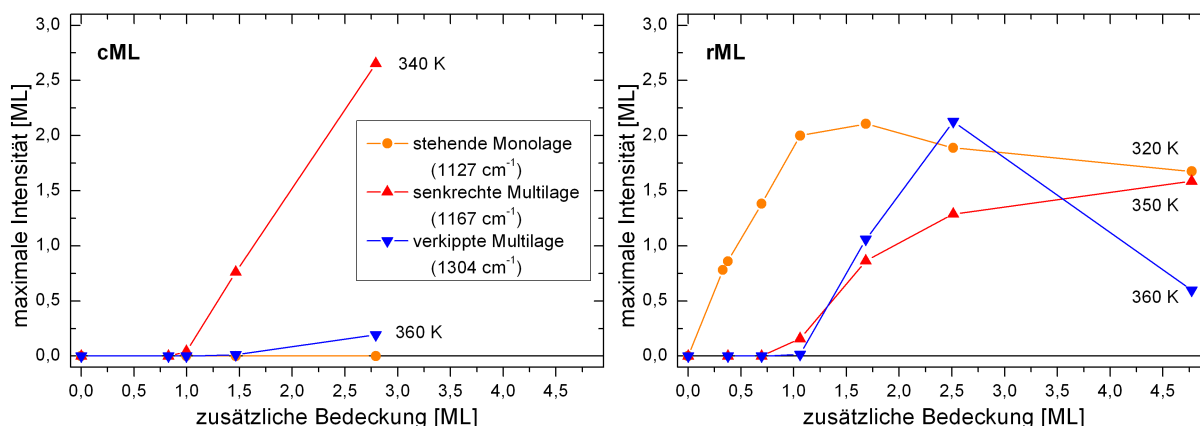


Abbildung 5.21: Die maximal erreichten Intensitäten der stehenden Monolage und der beiden Multilagenphasen als Funktion der zusätzlichen Bedeckung. Die Temperatur, zu der die maximalen Werte unabhängig voneinander erreicht wurden, lassen sich in Abbildung 5.20 ablesen. Es wurden zusätzliche Datensätze mit höherer Bedeckung für cML+2,5 ML und rML+4,8 ML ergänzt, für die die zugehörige Temperatur der Datenpunkte in der Graphik eingefügt ist.

ist bei rML+4,8 ML zu sehen, dass die senkrechte Monolage kontinuierlich anwächst, die verkippte Monolage jedoch stark zurückgeht. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als in Abschnitt 5.5 die verkippte Multilage als dominierende Phase bei den kleinen und die senkrechte Multilage bei den größeren Anfangsbedeckungen identifiziert werden konnten. Es ist davon auszugehen, dass die stehende Monolage mit der Menge entsprechend 2,1 ML die Probe nahezu vollständig bedeckt. Wie in den Abbildungen 5.19 **B** und 5.20 **E** zu sehen ist, treten neben der stehenden Monolage keine flache Monolage und nur minimal parallele Bilage und Multilagen auf.

Die stehende Monolage wird ausführlicher behandelt in Abschnitt 5.8.

5.7 Grenzschrift zwischen Multilagenphasen und der Ag(111)-Oberfläche

Die bisherigen Untersuchungen zum Wachstum kristalliner Multilagen haben nur die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche behandelt. Im Folgenden soll der Fragestellung nachgegangen werden, ob die Multilagenphasen sich direkt auf dem Metall befinden oder ob sich darunter eine Monolage bildet.

Betrachtet man IRAS-Spektren der Multilagenphasen im spektralen Bereich von 730 –

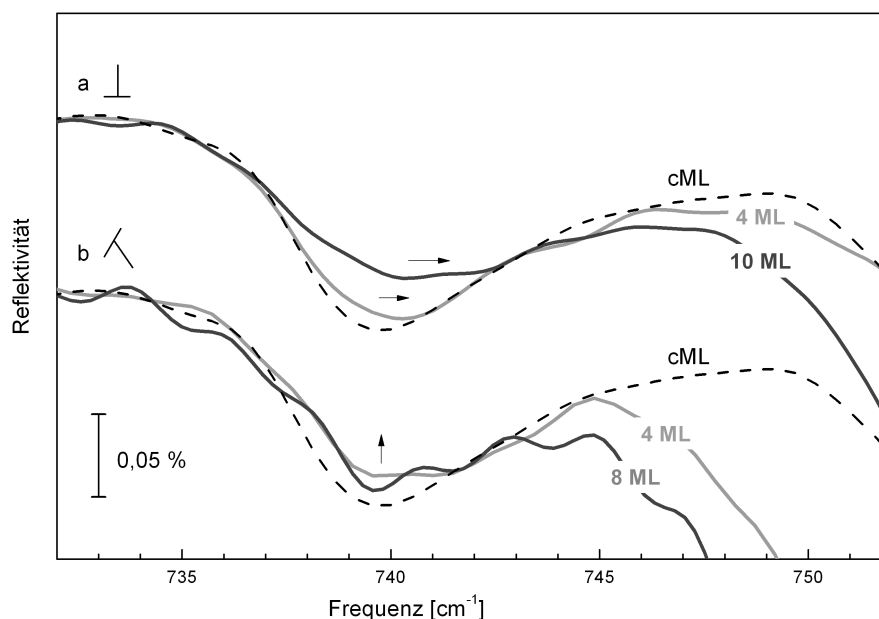


Abbildung 5.22: IR-Spektren der beiden kristallinen Multilagenphasen in verschiedenen Bedeckungen im Vergleich mit der komprimierten Monolage (cML, gestrichelte Linie) im spektralen Bereich von 732 – 752 cm⁻¹, gemessen bei $T_S < 90$ K. **a:** Multilagen in senkrechter Orientierung: hellgrau: vier Monolagen aufgedampft bei $T_S = 290$ K, geheizt auf 350 K, dunkelgrau: zehn Monolagen bei 77 K, geheizt auf 330 K. **b:** Multilagen in verkippeter Orientierung: hellgrau: vier Monolagen aufgedampft bei $T_S = 77$ K, geheizt auf 350 K; dunkelgrau: vier Monolagen bei 77 K, geheizt auf 330 K plus vier Monolagen aufgedampft bei $T_S = 290$ K, geheizt auf 350 K. Es wurden die Spektren der jeweiligen Messreihen ausgewählt, in denen das Multilagensignal maximale Intensität hat.

760 cm⁻¹, in dem sich die charakteristischen out-of-plane-Linien der Monolagen befinden, so stellt man fest, dass für beide Orientierungen die Bande der relaxierten Monolage bei 745 cm⁻¹ nicht auftritt, die der komprimierten Monolage bei 740 cm⁻¹ jedoch deutlich vorhanden ist. Da die zweite Linie der komprimierten Monolage bei 755 cm⁻¹ zwar ebenfalls vorhanden ist, aber für die senkrechte Orientierung von einem starken Multilagenpeak überlagert wird und daher nur als Schulter auftritt, wird dieser in der Argumentation nicht weiter berücksichtigt. Es ist also in beiden Fällen komprimierte, nicht aber relaxierte Monolage NTCDA/Ag(111) vorhanden.

Es wurde bereits angedeutet, dass die Multilagen als dreidimensionale Inseln wachsen und dabei ein großer Teil der Silberoberfläche unbedeckt und damit unbeeinflusst bleibt. Dies bedeutet, dass sich das erwartete Spektrum jeweils zu einem großen Teil aus Signal der unbedeckten Monolage und zu einem kleinen Teil aus Signal der vom Multilagenwachs-

tum betroffenen Regionen zusammensetzen muss. Für die bedeckten Monolagenbereiche ist zusätzlich zum Signal der jeweiligen kristallinen Multilage eine abgeschwächte und unter Umständen verschobene Schwingungsbande zu erwarten. An den Schichten aus Abbildung 5.18, für die auf eine cML weiteres Material aufgedampft wurde, zeigt sich für die Schwingungsbande bei 740 cm^{-1} (nicht im dargestellten Bereich enthalten) eine leichte Abschwächung. Außerdem ist die Auftreten einer Schulter bei etwa 742 cm^{-1} zu beobachten, die mit steigender Bedeckung an Intensität gewinnt. Hierfür wurden die Schichten nach Heizen auf 200 K betrachtet, bei denen die nachträglich aufgebraute Bedeckung sich schon geordnet, aber noch keine Kristallite gebildet hatte.

Stellen, an denen die Multilage direkt auf dem Metall wächst und die Monolage daher unterbrochen ist, tragen nicht zum Monolagensignal bei. Sie können aber an den Grenzbereichen zu einem veränderten Signal der Monolage führen, da sich die lokale Umgebung verändert. Bei den von uns untersuchten Schichten sauber kristallisierter Multilagenphasen liegt der von ihnen bedeckte Anteil der Oberfläche deutlich unter 100% . Weiter oben wurde dazu in Abbildung 5.14 gezeigt, dass während des Kristallisationsprozesses die Menge der zum Kristallvolumen gehörenden Moleküle zunimmt und gleichzeitig die Monolage freigelegt wird. Die Tatsache, dass der von Multilagenphase bedeckte Flächenanteil somit nur schwach zum gesamten Spektrum beiträgt, macht es schwierig, alleine aus den vorliegenden Daten eine eindeutige Aussage zu treffen. Es soll aber zumindest eine Interpretationsmöglichkeit aufgezeigt und durch theoretische Überlegungen unterstützt werden. Abbildung 5.22 zeigt im oberen Teil (a) Multilagenspektren einer Bedeckung von vier und zehn Monolagen, die in senkrechter Orientierung kristallisiert sind, und im unteren Teil (b) Multilagenspektren einer Bedeckung von vier und acht Monolagen in verkippter Orientierung. Bei den Wellen in (b) handelt es sich nicht um Rauschen oder Interferenzen, sondern um Nebenmaxima der sehr intensiven und schmalen Multilagenlinie bei 760 cm^{-1} , siehe Kapitel 2.1.4. In (a) wird die Intensität der komprimierten Monolage durch die Bedeckung in Form der senkrechten Multilage abgeschwächt. Zusätzlich ist klar zu erkennen, dass der Schwerpunkt des Peaks durch die Ausbildung einer Schulter zu höherer Frequenz schiebt. Dies deutet darauf hin, dass diese Multilagenphase auf einer komprimierten Monolage aufliegt. Beide Effekte sind für 10 ML deutlich stärker ausgeprägt als für 4 ML , was darauf hindeutet, dass die senkrechte Multilage bei zunehmender Bedeckung einen höheren Flächenanteil einnimmt. In (b) ist die Situation durch die Wellen nicht eindeutig. Der Monolagenpeak scheint hier zwar auch minimal von seinem Schwerpunkt abzuweichen, was aber vollständig einer zusätzlichen Intensität von der Flanke des starken Multilagenpeaks

5.7 Grenzschicht zwischen Multilagenphasen und der Ag(111)-Oberfläche

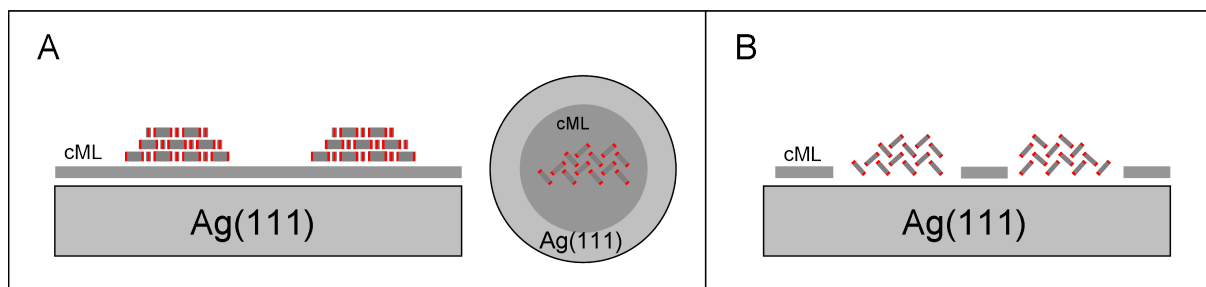


Abbildung 5.23: Angenommene Anordnung der NTCDA-Multilagen auf Ag(111). **A:** Anordnung der senkrechten Multilage auf der komprimierten Monolage als innere Grenzschicht zur Silberoberfläche in Seitenansicht und Aufsicht. Die Moleküle sind mit den Wasserstoffatomen zur Richtung Grenzfläche/Silberoberfläche orientiert, die Sauerstoffatome zeigen zu den benachbarten NTCDA. **B:** Anordnung der verkippten Multilage direkt auf der Silberoberfläche in Seitenansicht. Die 3D-Inseln sind von komprimierter Monolage unterbrochen.

zugeschrieben werden könnte. Dies spricht für ein Wachstum der verkippten Multilage direkt auf der Silberoberfläche. Die Abschwächung der Intensität der Monolagenlinie ist für die gezeigten Bedeckungen von vier und acht Monolagen nahezu identisch und nimmt auch für 20 Monolagen (hier nicht gezeigt) nicht signifikant zu. Es ist also anzunehmen, dass die verkippte Multilage deutlich in die Höhe und kaum in die Breite wächst.

Die resultierende Anordnung ist in Abbildung 5.23 zu sehen.

Versucht man, an die Fragestellung von der anderen Seite heranzugehen und von der angebotenen Grenzschicht auf die resultierende Orientierung der kristallinen Multilage zu schließen, so muss man sich anschauen, unter welchen Präparationsbedingungen welche Phase erzeugt werden konnte.

Die senkrechte Multilage wächst für kleine Bedeckungen bis vier Monolagen, wenn man diese bei 290 K aufwächst. Bei dieser Proben temperatur ist die Mobilität der NTCDA so groß, dass sich bereits während des Aufdampfens eine komprimierte Monolage bilden kann, auf der dann die kristalline Multilage entsteht. Da die komprimierte Monolage keinerlei Lücken aufweist, die eine gekippte Anordnung der nachfolgend auftreffenden Moleküle begünstigen würde, bildet sich eine senkrecht zur Oberfläche orientierte Kristallstruktur. Um die Annahme zu überprüfen, dass auf einer komprimierten Monolage zwingend senkrechte Multilage wächst, wurden auf eine komprimierte Monolage zusätzlich drei Monolagen bei 77 K aufgedampft und eine IR-Serie gemessen. In Abbildung 5.24 sind neben der cML (Spektrum a) die erhaltenen Spektren direkt nach der Deposition (Spektrum b) und nach Kristallisation durch $T_S \rightarrow 330$ K (Spektrum c) zu sehen. Dabei entsteht wie erwartet die senkrechte Multilage. Dies zeigt der Vergleich mit dem Spektrum einer

5. NTCDA/Ag(111)

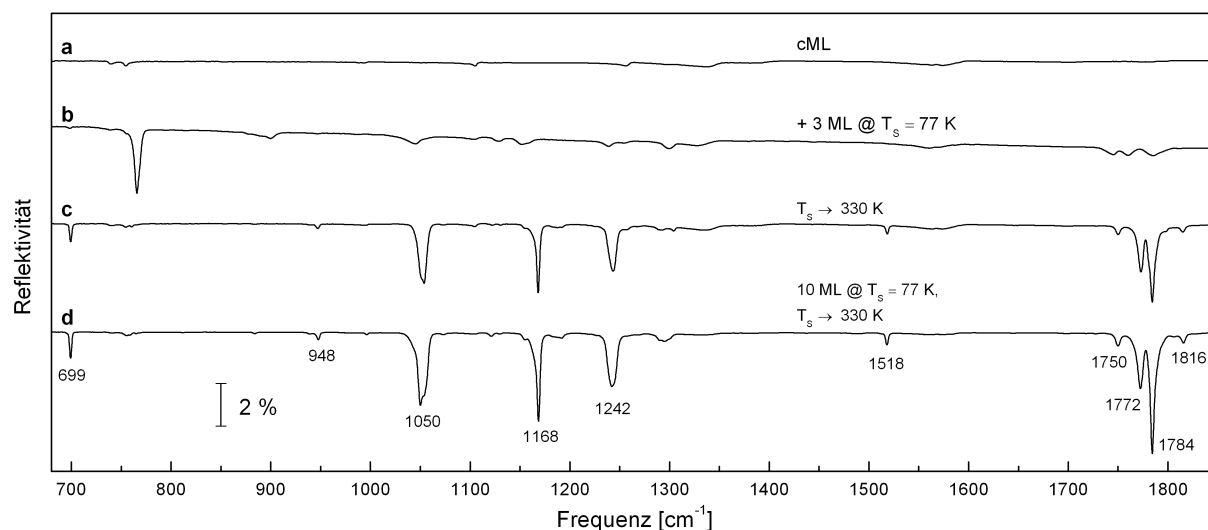


Abbildung 5.24: IRAS-Spektren im spektralen Bereich von $680 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ einer komprimierten Monolage plus 3 Monolagen, die bei 77 K aufgedampft wurden. Die Schicht wurde durch $T_s \rightarrow 330 \text{ K}$ zur Kristallisation gebracht. Durch die zugrunde liegende komprimierte Monolage entsteht nicht die verkippte, sondern die senkrechte Multilagenphase. Gezeigt ist zum Vergleich das Spektrum einer Schicht von 10 ML NTCDA, die in senkrechter Orientierung kristallisiert ist.

Schicht von 10 ML NTCDA, die in senkrechter Orientierung kristallisiert ist (Spektrum d).

Die verkippte Multilage entsteht, wenn man auf eine relaxierte Monolage bei 77 K zusätzliches Material aufdampft oder als Ausgangsbedeckung eine amorphe Schicht bis zu vier Monolagen verwendet, die auch schräg stehende Moleküle enthält. In diesen Fällen können die NTCDA mit den Sauerstoffatomen an das Silber ankoppeln, beim Ordnungsprozess aus der amorphen Schicht heraus beziehungsweise durch die Zwischenräume in der relaxierten Monolage hindurch. (Im zweiten Fall entsteht zunächst stehende Monolage und daraus dann eine Mischung beider Multilagenphasen.) Für die verkippte Multilage ist es also nötig, den Molekülen die Möglichkeit zu geben, sich aufzustellen. Es wurde zusätzlich für höhere Bedeckungen bis 20 Monolagen gezeigt, dass sie in der verkippten Multilage wachsen können, wenn man ihnen Kristallisationskeime zur Verfügung stellt.

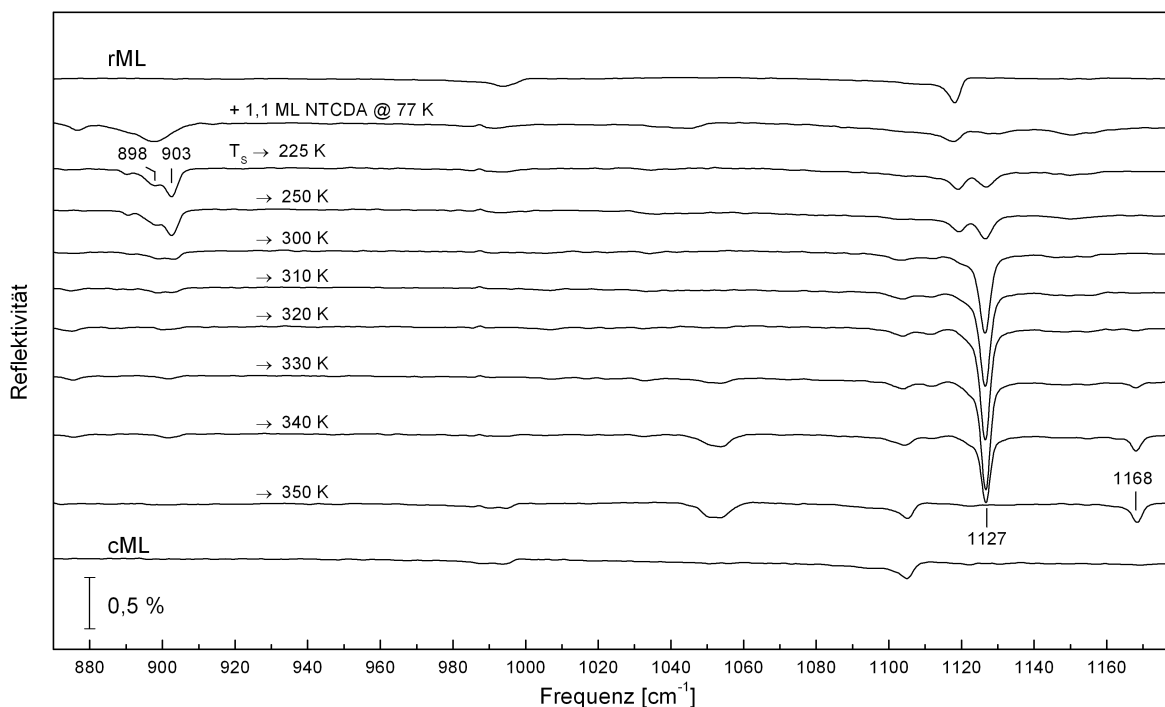


Abbildung 5.25: IRAS-Spektren der Entwicklung der stehenden Monolage im spektralen Bereich von 810 – 1180 cm^{-1} . Auf eine relaxierte Monolage wurden weitere 1,1 ML NTCDA bei einer Proben temperatur von 77 K aufgedampft und zur angegebenen Temperatur geheizt. Zur Datenaufnahme wurde die Probe wieder auf 77 K gekühlt. Zum Vergleich sind oben und unten Spektren einer relaxierten bzw. einer komprimierten Monolage gezeigt.

5.8 Stehende Monolage

In diesem Abschnitt wird die Entstehung und thermische Entwicklung der stehenden Monolage von NTCDA/Ag(111) mittels Infrarotspektroskopie und SPA-LEED näher untersucht.

Abbildung 5.25 zeigt eine IRAS-Serie, bei der ausgehend von einer relaxierten Monolage weitere 1,1 ML NTCDA aufgedampft wurden. Die Spektren zeigen von oben nach unten die thermische Entwicklung der Schicht. Durch Heizen auf 225 K kommt es zur Ausbildung mehrerer Schwingungsbanden um 900 cm^{-1} , also im Bereich der parallel orientierten Lagen oberhalb einer Monolage. Das Vorhandensein mehrerer Linien weist darauf hin, dass sich zusätzlich zur zweiten Lage bei 903 cm^{-1} Ansätze einer dritten Lage bei 898 cm^{-1} bilden. Die Intensität der beiden Linien nimmt durch Heizen auf 250 K zunächst minimal, für Temperaturen ab 300 K stark ab und ist ab 320 K praktisch nicht mehr vorhanden. Die

5. NTCDA/Ag(111)

Signatur der stehenden Monolage bei 1127 cm^{-1} ist ebenfalls schon nach Heizen auf 250 K zu erkennen und nimmt ab 300 K deutlich zu. Ihre maximale Intensität erreicht die Linie der stehenden Monolage nach Heizen auf 320 K, also gleichzeitig mit dem Verschwinden der parallelen Phase. Weiteres Heizen führt zur Abnahme der stehenden Monolage durch Umwandlung in die senkrechte Multilage. Nach Heizen auf 350 K hat sich die stehende Monolage vollständig in komprimierte Monolage plus Multilage umgewandelt.

In Abbildung 5.26 ist die Entwicklung einer stehenden Monolage mittels einer Serie von SPA-LEED-Aufnahmen dargestellt. Ausgehend von einer relaxierten Monolage (**A**) wurde eine weitere Monolage bei einer Proben temperatur von 77 K deponiert (**B**). Dies führt zu einer diffusen Zusatzintensität, da die Moleküle zunächst ungeordnet adsorbieren. Die Reflexe der relaxierten Monolage werden durch die darüberliegende Schicht abgeschwächt, behalten ihre Position jedoch bei. Die Anordnung der Monolage wird also nicht verändert. Durch Heizen auf 250 K (**C**) kommt es zur Ausbildung neuer Spots, die wahrscheinlich auf den schon oben diskutierten Ordnungsvorgang in der zweiten, parallel orientierten Lage zurückzuführen sind. Beim weiteren Heizen (**D-I**) bildet sich eine pfeil förmige Struktur, deren Streifen durch das Verschmieren von LEED-Spots in jeweils eine Richtung erzeugt werden. Die jeweils andere Richtung ist klar definiert und nicht verschmiert. Diese Struktur entspricht der stehenden Monolage und wird in Abbildung 5.27 näher erläutert. Die stehende Monolage ist nach Heizen auf 320 K (**G**) maximal stark ausgebildet und geht nach weiteren Heizschritten durch Bildung von Multilageninseln und anschließende Desorption nacheinander in stehende Monolage plus relaxierte Monolage (**I**, 340 K), komprimierte und relaxierte Monolage (**J**, 350 K und **K**, 380 K) sowie relaxierte Monolage (**L**, 400 K) über.

Da die Ausgangsbedeckung dieser Serie nicht ausreicht, um die gesamte Probe mit stehenden NTCDA zu bedecken, ist immer ein Teil der Oberfläche mit relaxierter Monolage bedeckt. Daher sind in allen Einzelbildern Spots der relaxierten Monolage zu sehen, diese sind in Abbildung 5.27 **C** ebenfalls eingezeichnet. Insbesondere der Punkt an der Pfeilspitze gehört nicht zur stehenden, sondern zur relaxierten Monolage.

Abbildung 5.27 **A** zeigt die SPA-LEED-Aufnahme einer stehenden Monolage NTCDA/Ag(111) bei $T_s = 28\text{ K}$, in **B** ist zum Vergleich die mit LEEDpat 3.0 [Her13] ermittelte Struktur im reziproken Raum dargestellt. Die Struktur enthält sechs unterschiedliche Domänen. Der Übersichtlichkeit halber sind die Signaturen zweier Domänen mit gelb und violett markiert. Besonders auffällig sind die radial vom (0,0)-Spot ausgehenden Streifen. Diese treten paarweise auf und sind um etwa 8 Grad gegeneinander

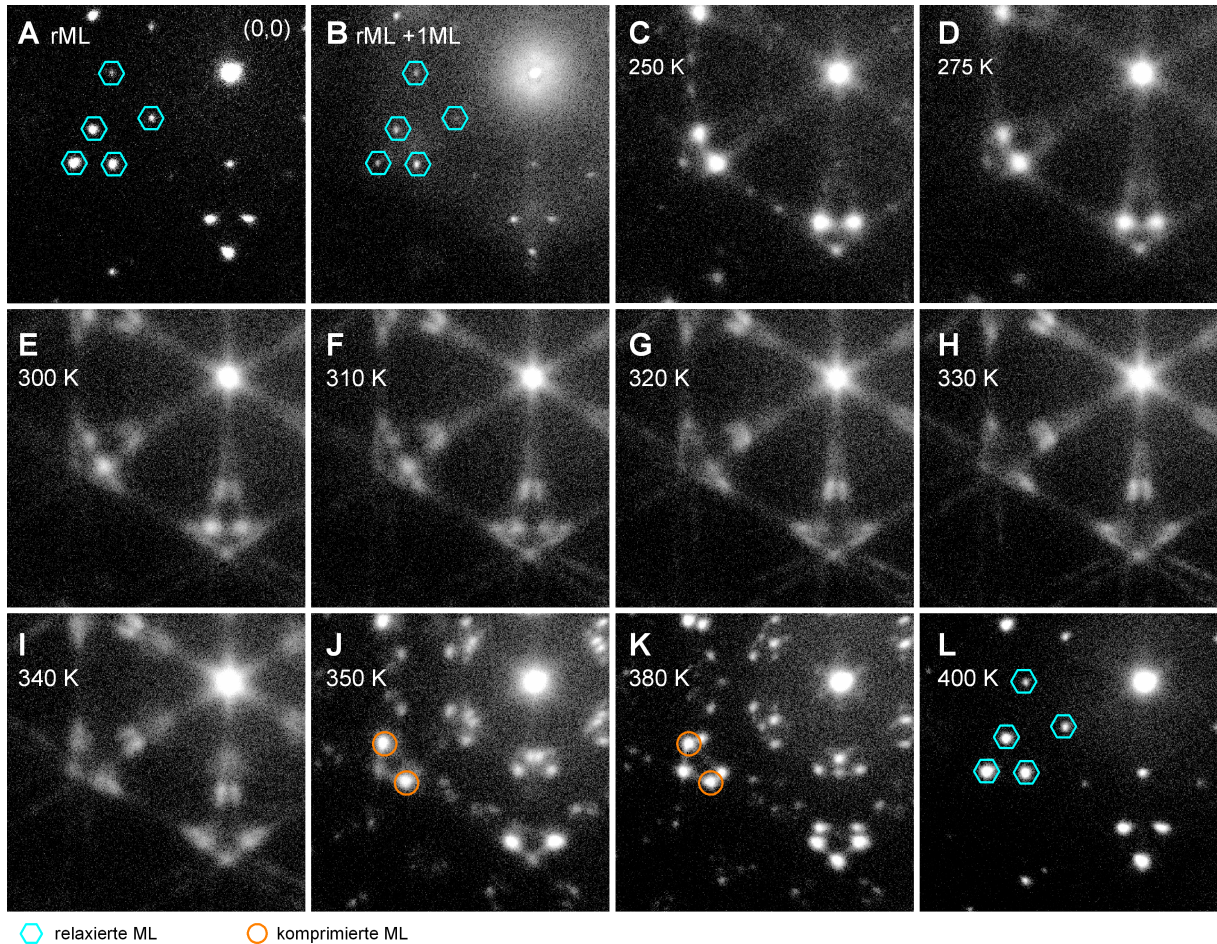


Abbildung 5.26: SPA-LEED-Aufnahmen der Entstehung der stehenden Monolage aus relaxierter Monolage plus Zusatzbedeckung und die Umwandlung in komprimierte und relaxierte Monolage. Auf eine relaxierte Monolage (A) wurde bei einer Proben­temperatur von 77 K eine weitere Monolage aufgedampft (B). Die Probe wurde bis zur in der Abbildung angegebenen Temperatur geheizt und zur Datenaufnahme wieder auf 77 K gekühlt (C-L). Die Intensität ist logarithmisch skaliert.

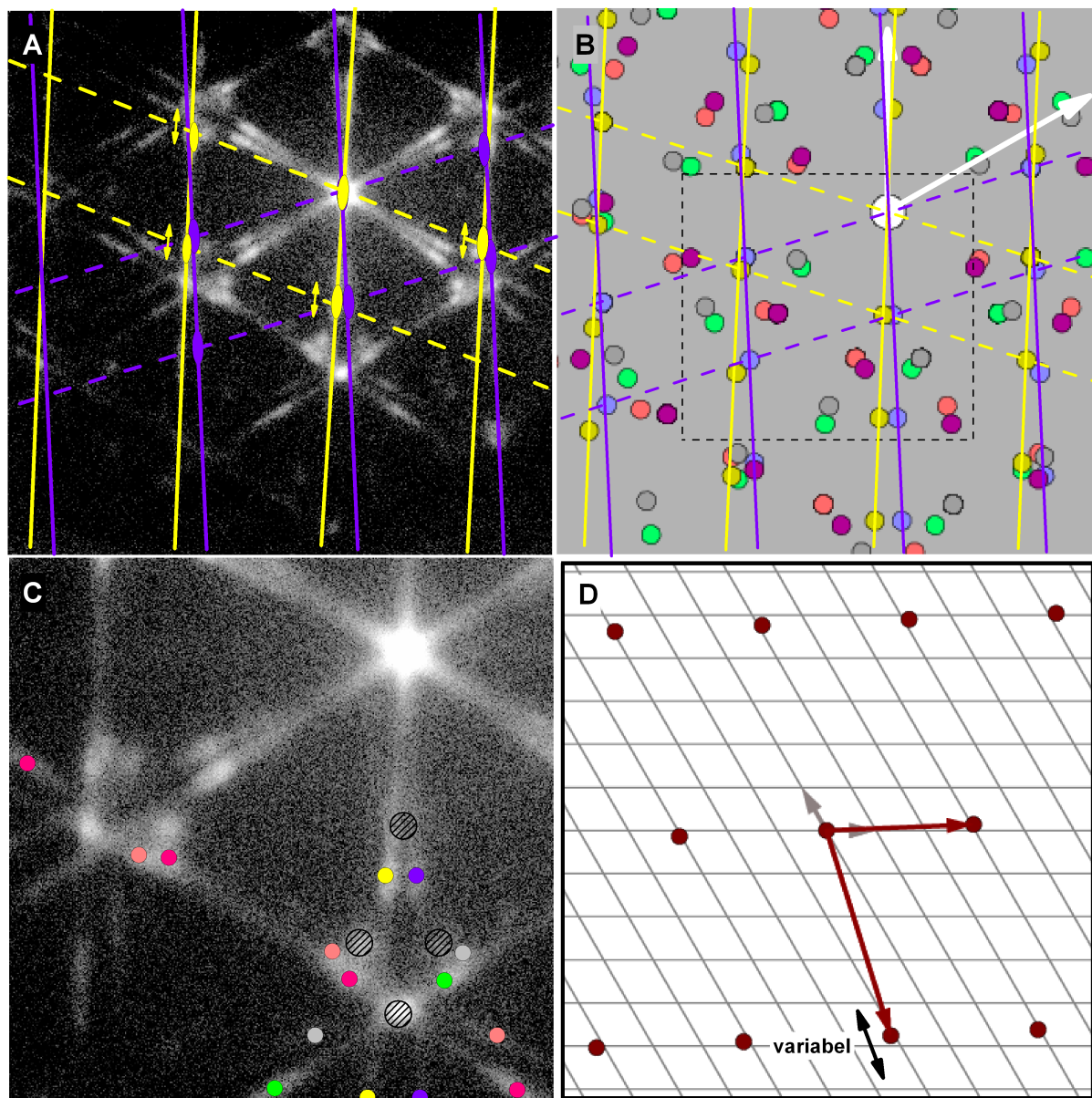


Abbildung 5.27: Struktur der stehenden Monolage NTCDA/Ag(111) im reziproken und im Realraum. **A:** SPA-LEED-Aufnahme bei $T_S = 28$ K nach Heizen auf 320 K. Die Intensität ist logarithmisch skaliert. Zwei von sechs Domänen sind mit Ellipsen und Linien markiert, näheres dazu im Text. Die Spots der Ag(111)-Oberfläche sind nicht im gezeigten Ausschnitt enthalten, ihre Richtung ist durch weiße Pfeile gekennzeichnet. **B:** Die mit LEEDpat 3.0 [Her13] ermittelte Struktur im reziproken Raum. **C:** Der mit einem gestrichelten Kästchen in **B** markierte Bereich. Einige Spots sind markiert, die Farben entsprechen dabei denen in **B**. Die schraffierten Kreise markieren Spots der relaxierten Monolage. **D:** Angenommene Periodizität im Realraum, die der Struktur in **B** zugrunde liegt.

5.9 Vergleich der relaxierten, komprimierten und stehenden Monolage

verdreht. Markiert sind sie und ihre periodischen Wiederholungen durch durchgezogene Linien. Ellipsen markieren verbreiterte Spots als Ursache dieser Streifen: Die Position der zugehörigen LEED-Reflexe ist in die mit Pfeilen markierte Richtung verbreitert. Die Moleküle der stehenden Monolage haben also in einer Richtung ihrer Einheitszelle keinen homogenen Abstand zueinander, sondern weisen über die Oberfläche eine Verteilung der Reihenabstände um einen mittleren Wert auf. Die Mittelpunkte der Spots im SPA-LEED sind mit gestrichelten Linien verbunden. Da die Position der Reflexe in die andere Richtung jedoch gut definiert ist, besteht diese Variabilität des Abstandes nur in diese eine Richtung, der Abstand variiert also nicht für einzelne Moleküle, sondern für ganze Molekülreihen. Da die Streifen sowohl bei einer Proben temperatur von 77 K (vgl. Abbildung 5.27) als auch von 28 K vorliegen, handelt es sich nicht um einen dynamischen Effekt durch thermische Molekülbewegung, sondern um eine statische Abstandsverteilung. **C** zeigt einen kleineren Ausschnitt in erhöhter Auflösung mit Zuordnung der LEED-Spots zu den einzelnen Domänen. Die schraffierten Kreise markieren Reflexe, die zur relaxierten Monolage gehören. In **D** ist die Einheitszelle im Realraum dargestellt, die die beobachtete LEED-Struktur zur Folge hat. Der schwarze Pfeil markiert die Richtung der Abstandsverteilung als Ursache der langgezogenen Spots.

5.9 Vergleich der relaxierten, komprimierten und stehenden Monolage

In Abbildung 5.28 sind SPA-LEED-Aufnahmen von relaxierter, komprimierter und stehender Monolage dargestellt, in welche die jeweilige Einheitszelle eingezeichnet wurde. Daneben sind die zugehörigen Strukturen im Realraum und die daraus erzeugten theoretischen Muster im reziproken Raum gezeigt. Die verwendeten und die ermittelten Parameter der Überstrukturen aller drei Monolagenphasen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die Einheitszellen der relaxierten und der komprimierten Monolage enthalten für die dargestellten Überstrukturen jeweils zwei Moleküle. Die Einheitszelle der stehenden Monolage muss drei Moleküle enthalten, um etwa dem im Abschnitt 5.6 durch IRAS ermittelten Wert zu entsprechen. Dort wurde bestimmt, dass eine stehende Monolage mit einer Menge entsprechend 2,1 ML die Probe fast vollständig bedeckt. Anhand der Reflexe der relaxierten Monolage in Abbildung 5.27 können die Basisvektoren der stehenden Monolage

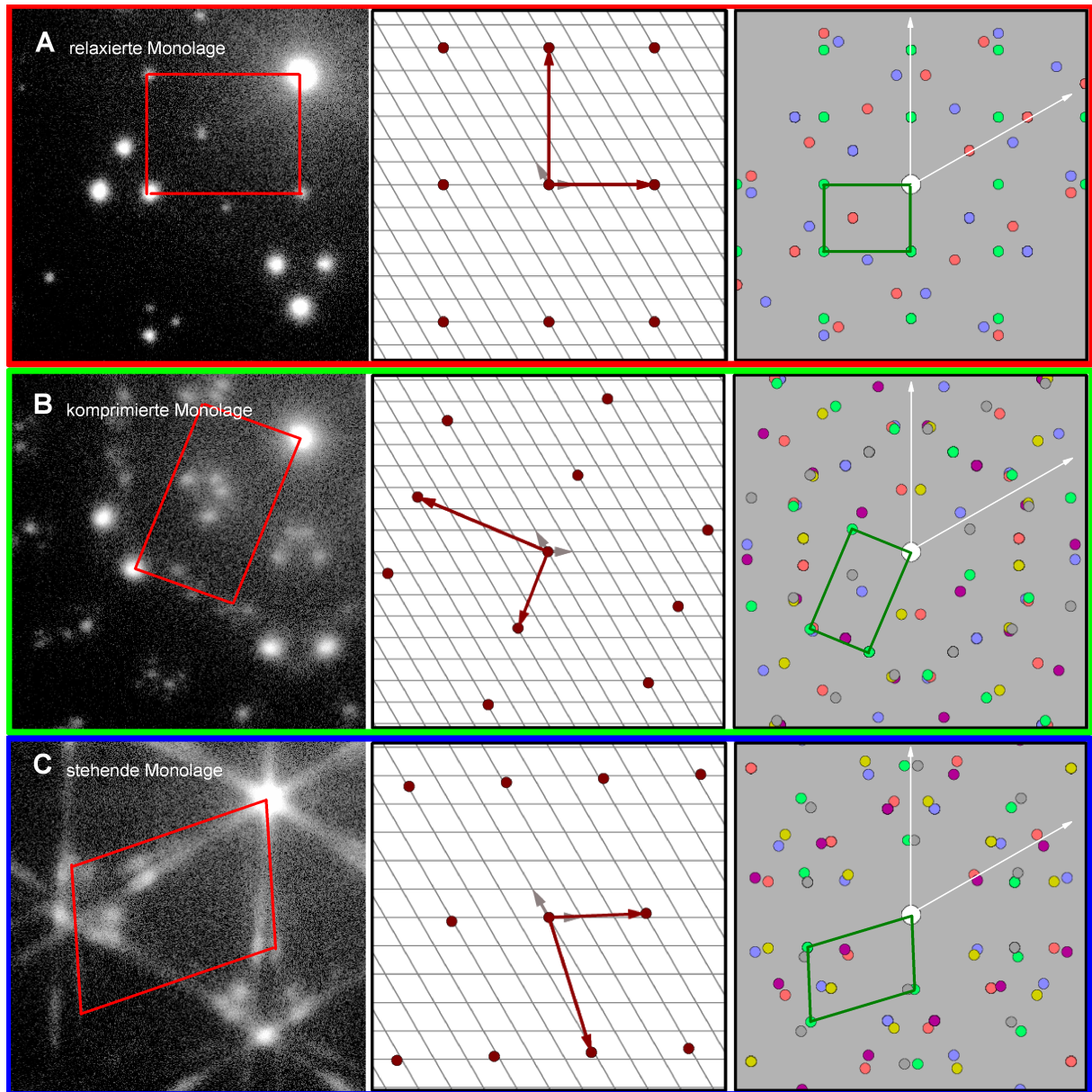


Abbildung 5.28: Übersicht über die drei Monolagenphasen. **A:** Relaxierte Monolage, **B:** komprimierte Monolage, **C:** stehende Monolage. Links: SPA-LEED-Aufnahmen, Mitte: Realraumstruktur, rechts: LEED-Struktur im reziproken Raum. Eingezeichnet sind jeweils die Einheitszellen. Die Spots der Ag(111)-Oberfläche sind nicht im gezeigten Ausschnitt enthalten, ihre Richtung ist in den rechten Abbildungen durch weiße Pfeile gekennzeichnet.

Tabelle 5.3: Parameter der Überstrukturen der drei Monolagenphasen. Die Normierung der Basisvektoren für die stehende Monolage erfolgte anhand der in Abbildung 5.27 ebenfalls enthaltenen Spots der relaxierten Monolage. **a**, **b**: Basisvektoren im Realraum, α , β : Winkel von **a**, **b** zur Silberatomreihe der Oberfläche, γ : Winkel zwischen **a** und **b**, EZ: Einheitszelle.

Struktur	relaxierte Monolage	komprimierte Monolage	stehende Monolage
Matrix	$\begin{pmatrix} 4,00 & 0,00 \\ 3,00 & 6,00 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -3,97 & 2,55 \\ -2,98 & -3,56 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1,08 & -4,76 \\ 3,04 & 0,14 \end{pmatrix}$
a (Å)	11,57	16,46	12,50
b (Å)	15,04	9,57	8,60
α (°)	0	157,17	-72,5
β (°)	90	-111,27	2,5
γ (°)	90	91,6	75
Fläche (Å ²)	174	157,4	104,45
Moleküle/EZ	2	2	3

bestimmt werden. Es ergibt sich daraus eine Bedeckung von 2,26 ML für eine vollständig von stehender Monolage bedeckte Oberfläche.

Abbildung 5.29 zeigt Infrarotspektren aller drei beobachteten Monolagenphasen im direkten Vergleich. Der dargestellte Bereich unterteilt sich in Frequenzen unter 950 cm⁻¹, in denen out-of-plane-Moden des NTCDA-Moleküls auftreten, und den Bereich darüber, in denen nur in-plane-Moden erwartet werden (vgl. Abschnitt 5.1.2). Da in der relaxierten und in der komprimierte Monolage die Moleküle parallel zur Silberoberfläche orientiert sind, treten im Frequenzbereich über 950 cm⁻¹ nur Schwingungen auf, die durch dynamischen Ladungstransfer entstehen. In der stehenden Monolage dagegen ist die Molekülachse ganz oder zumindest teilweise senkrecht zum Metall orientiert. Dadurch werden nun auch Schwingungen von Molekülbindungen angeregt, die in der Molekülebene liegen, was zum Auftreten zahlreicher schmaler Banden im Bereich der in-plane-Moden führt.

5.10 Diskussion

Zu Beginn des Kapitels wurde die Präparation der Monolagenphasen einschließlich der möglichen Fehlerquellen beschrieben. Bei den Literaturergebnissen ist oftmals davon auszugehen, dass die beiden obengenannten Monolagenphasen nicht sauber präpariert wurden. In einigen Veröffentlichungen ist nicht angegeben, welche Art von Monolage untersucht wurde, in anderen wurde die Bedeckung über die Depositionsdauer ermittelt oder

5. NTCDA/Ag(111)

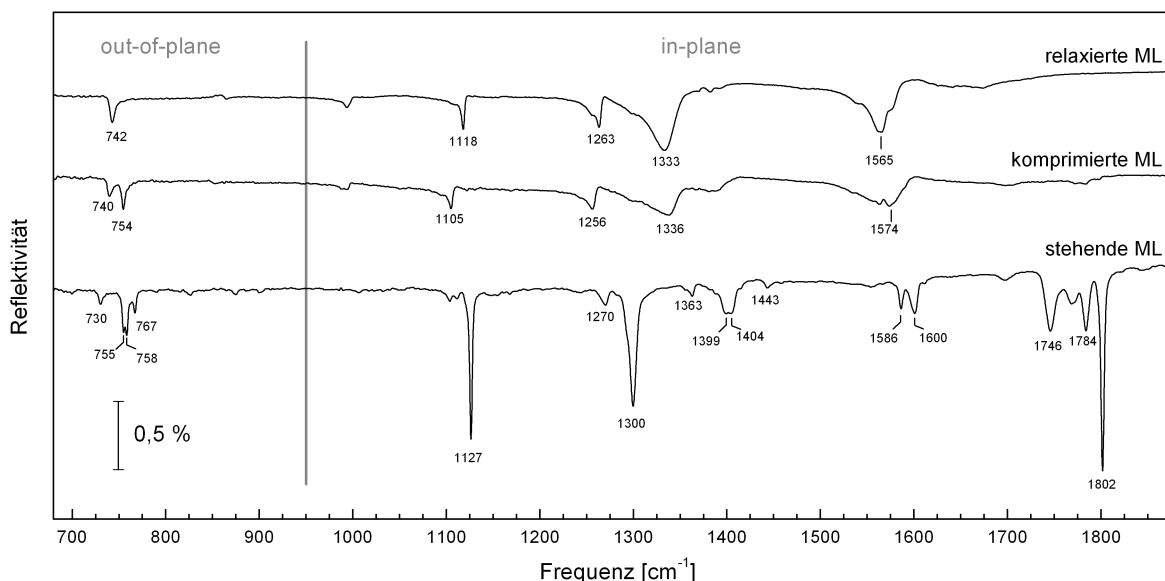


Abbildung 5.29: IRAS-Übersicht über die drei Monolagenphasen von NTCDA/Ag(111) im spektralen Bereich von 680 – 1180 cm^{-1} , gemessen bei einer Probertemperatur von 77 K. Das Spektrum der stehenden Monolage ist der Serie von Abbildung 5.25 entnommen. Oberhalb und unterhalb des dargestellten Bereichs sind für die drei Spektren keine Schwingungsmoden zu beobachten. Die Moden unter 950 cm^{-1} entsprechen den out-of-plane-Moden des NTCDA-Moleküls, die darüber den in-plane-Moden.

die Monolage durch Wegheizen aus der Multilage präpariert, was zu einer Mischschicht zwischen komprimierter und relaxierter Monolage führt, wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt werden konnte. Weiterhin wurden die Desorptionssignale einer TPD-Serie in [Sta98] falsch zugeordnet, was zu falschen Präparationsparametern führt. LEED-Messungen können hier zur Validierung der Schicht insofern dienen, als Anteile der relaxierten in einer komprimierten Monolage klar zu erkennen sind. Da Multilagen allerdings in dreidimensionalen Clustern wachsen und einen großen Teil der Monolage unbedeckt lassen, können diese für das LEED unsichtbar sein und eine saubere komprimierte Monolage vortäuschen. Diese Fakten sind bei der Verwendung von Literaturergebnissen im Blick zu behalten, besonders bei Methoden, die über einen ausgedehnten Bereich der Probe mitteln.

Zu Beginn der Experimente mit NTCDA erfolgte die Orientierung bei der Präparation der Monolagenphasen bezüglich der Zuordnung der komprimierten und der relaxierten Monolage zunächst anhand der SPA-LEED-Messungen von Kilian *et al.* [Kil08b]. Die dort beschriebene, gegenüber der relaxierten Monolage nur minimal veränderte Struktur (α_2) wurde von uns allerdings nicht beobachtet. Stattdessen konnte eine bisher unbekannte

Struktur im Submonolagenbereich präpariert werden.

Erstmals wurden SPA-LEED-Messungen, TPD und Infrarotmessungen an NTCDA/Ag(111) kombiniert. Dies machte es zum einen möglich, höhere Bedeckungen von der Monolage zu trennen und letztere sauber zu präparieren. Die Interpretation der thermischen Desorptionsspektren von Stahl *et al.* [Sta98] konnten damit korrigiert werden. Zum anderen war es möglich, Aussagen über die Orientierung der Moleküle relativ zum Silber und die Veränderung der elektronischen Ankopplung bedingt durch den Phasenübergang von komprimierter zu relaxierter Monolage über die in-plane-Moden des Moleküls zu treffen. Die Beobachtungen von Stanzel *et al.* [Sta04] sowie Stadler *et al.* [Sta07], dass die Moleküle in der Monolage parallel zum Metall orientiert sind und dies auch auf die metastabile Bilage übertragbar ist, wurden bestätigt.

Für die Monolagen von NTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche wurde dynamischer Ladungstransfer beobachtet. Weitere Beispiele für Systeme, an welchen dieser Effekt beobachtet wurde, sind O₂/Pt(111) [Per87, Can83, Wur90, Fan94], Ethen/Ag(111) [Fan94] sowie Benzol auf Ru(0001) [Jak88]. Der IDCT an PTCDA/Ag(111) wurde von Tautz *et al.* eingehend untersucht [Tau07, Tau00b]. Eine Diskussion im Zusammenhang mit NTCDA folgt weiter unten.

Schöll *et al.* berichten aufgrund von NEXAFS-Messung, dass im Bedeckungsbereich der relaxierten Monolage ab 160 K eine ungeordnete Tieftemperaturphase entstehe, wenn man die Schicht langsam abkühle. Dieser Vorgang sei reversibel, durch erneutes Heizen entstünde wieder die relaxierte Monolage. [Sch10] Trotz ausgedehnter Bemühungen und einer großen Variation der Ausgangsbedeckung und Abkühlrate war es uns nicht möglich, diesen Prozess zu reproduzieren. Stattdessen blieb die relaxierte Monolage stets gut geordnet. Im deutlichen Submonolagenbereich wurde stattdessen eine weitere Struktur gefunden, die als Mischphase mit der relaxierten Monolage auftritt und sich durch die Verschiebung ganzer Molekülreihen in eine Richtung und die Beibehaltung der Abstände in die andere Richtung aus dieser ergibt. Diese wurde zwar zufällig beim langsamen Abkühlen mit einem Temperaturgradienten von 0,1 K/s entdeckt, würde aber vermutlich auch bei schnellem Abkühlen, wie es für alle anderen Präparationen benutzt wurde, auftreten.

Für die Auswertung der IRAS-Messungen an Multilagen konnte auf DFT-Rechnungen am isolierten Molekül [Ton11] zurückgegriffen werden. Dies ermöglichte es, die Richtung der auftretenden Schwingungen zu identifizieren und damit die Orientierung der Moleküle relativ zur Silberoberfläche zu bestimmen. Wie bereits von Gador *et al.* [Gad98a, Gad98b, Gad99] und von Schöll *et al.* [Sch04a, Sch04b] beschrieben, wurden auch von uns zwei

unterschiedliche kristalline Multilagenphasen beobachtet, von denen sich eine durch die senkrechte Orientierung der Moleküle zur Oberfläche mit den Wasserstoffatomen Richtung Metall und die andere durch eine verkippte Orientierung mit den Sauerstoffatomen zum Metall auszeichnet. Der Vergleich mit der von Born *et al.* veröffentlichten Kristallstruktur von NTCDA im Festkörper [Bor90] legt nahe, dass die Anordnung der Moleküle relativ zueinander der im Festkörper entspricht und in zwei unterschiedlichen Richtungen zum Silber wachsen kann. Die von uns gemachten Beobachtungen hinsichtlich der Molekülorientierungen sind qualitativ in Einklang mit den von Gador *et al.* und Schöll *et al.* beschriebenen. Eine quantitative Bewertung unserer Messungen im Vergleich mit Messungen an Kristalliten in einem Pressling stehen noch aus. Es wurde intensiv untersucht, unter welchen Bedingungen welche der beiden Multilagenphasen erzeugt werden kann. Aus den erhaltenen Spektren und Überlegungen zu den Prozessen bei den jeweiligen Präparationen wurde geschlossen, dass die senkrechte Multilage gerade dann entsteht, wenn es vor oder während der Präparation zur Ausbildung einer geschlossenen komprimierten Monolage kommt. Vermutlich liegt die senkrechte Multilage dann auf dieser auf, es ist also eine Grenzschicht vorhanden. Dies entspricht dem sogenannten Stranski-Krastanov-Wachstum, bei dem Inseln auf einer die Oberfläche benetzenden Schicht wachsen. Die verkippte Monolage dagegen entsteht, wenn die Moleküle durch schräg liegende Moleküle, eine löchrige Schicht als Vorbedeckung oder auch bereits vorhandene Kristallite in der verkippten Orientierung die Möglichkeit bekommen, sich aufzustellen und dabei mit den Sauerstoffatomen ans Silber ankoppeln können. Es ist davon auszugehen, dass sich bei dieser Anordnung keine flache Schicht zwischen Oberfläche und Multilagenphase befindet. Hier handelt es sich um ein Wachstum zwischen den beiden Varianten Stranski-Krastanov und Volmer-Weber. Beim reinen Volmer-Weber-Wachstum wachsen die Inseln direkt auf der Oberfläche, es existiert keine Grenzschicht und auch keine Monolage zwischen den Inseln, da die Adhäsion auf den Inseln deutlich höher ist als auf der reinen Oberfläche. Die Untersuchungen zur Orientierung der Multilagenphasen zeigen, dass die bisherigen Arbeiten den Parameterraum nur unzureichend abgedeckt haben und die Temperatur des Substrats während der Deposition nicht zur Vorhersage des Ergebnisses ausreichend ist. So erhält man beispielsweise bei kalt aufgedampften Schichten ($T_S = 77$ K) für 4 ML und für 10 ML nach dem Heizen bis zur Kristallbildung unterschiedliche Orientierungen. Aus Gründen der Vollständigkeit sollte hier angemerkt sein, dass sich aus einer bei einer Proben temperatur von $T_S = 77$ K aufgedampften Bedeckung von 20 ML direkt auf die Ag(111)-Oberfläche durch Heizen Multilagenphasen in beiderlei Orientierung bilden. Es

ist davon auszugehen, dass bei zunehmender Schichtdicke der Einfluss des Substrats für kalt aufgedampfte Schichten immer mehr an Einfluss verliert, da es auch in den höheren Lagen zu statistisch bedingten Bildung von Kristalliten kommt, die dann als Keime für das umliegende Material dienen. Für die praktische Umsetzung kann man also davon ausgehen, dass eine gezielte Präparation der Multilagenphasen bei einer erhöhten Proben temperatur von $T_S = 290$ K am zuverlässigsten zum gewünschten Ergebnis führen wird: Für die senkrechte Multilage wird dazu auf die saubere Oberfläche aufgedampft. Für die verkippte Multilage wird die Probe durch Kristallite in verkippter Orientierung vorbedeckt, die weitere Bedeckung kann sich dann daran anlagern.

Durch Deposition von zusätzlichem Material auf eine relaxierte Monolage war es möglich, eine Monolage aus senkrecht stehenden Molekülen zu erzeugen. Diese ist aufgrund der aufrecht stehenden Molekülen sehr dicht gepackt und hat eine Bedeckung entsprechend 226 % der komprimierten Monolage. Über diese Struktur wurde ebenso wie über die Submonolage bisher nicht berichtet.

Vergleich mit PTCDA auf einer Ag(111)-Oberfläche

Eremtchenko *et al.* kamen aufgrund ihrer HREELS-Messungen an PTCDA/Ag(111) zu der Interpretation, dass der Kohlenstoffring im Zentrum des Moleküls die größte Rolle beim dynamischen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Oberfläche spielt, der mit der Anregung von in-plane-Moden verbunden ist. Dabei wurden besonders stark Moden angeregt, bei denen das Innere des Moleküls stark an der Schwingung beteiligt war. [Ere03, Ere04] DFT-Rechnungen zufolge sammelt sich Ladung, die durch Adsorption aus dem Metall ins Molekül übergeht, hauptsächlich in dessen Zentrum. [Tau07, Roh07] Obwohl das NTCDA-Molekül im Gegensatz zum PTCDA keinen solchen zentralen Kohlenstoffring besitzt, ist der IDCT ausgeprägt zu beobachten. Die Verteilung der aus dem Metall aufgenommenen Ladung im Molekül dürfte hierbei dafür ausschlaggebend sein, welche Schwingungen im Zusammenhang mit dem dynamischen Ladungstransfer angeregt werden können. Es ist anzunehmen, dass jedes Molekül, das eine elektronische Kopplung mit der Metalloberfläche eingeht und ein teilweise gefülltes Ladungsniveau an der Fermikante des Metalls aufweist, eine Beteiligung oder eine Verstärkung der Schwingungsintensität zeigen sollte.

Es wurde angenommen, dass in der cML die Bindung ans Substrat kleiner ist als in der rML, da ein größerer Anteil der Sauerstoff-Atome an der Bildung durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Atomen beteiligt ist. Der gleiche Effekt wurde von

5. NTCDA/Ag(111)

Temirov *et al.* für PTCDA/Ag(111) beobachtet, die Domänen mit unterschiedlicher Orientierung der Moleküle zueinander untersucht haben. [Tem06]

Für Bedeckungen von PTCDA auf einer Ag(111)-Oberfläche im Submonolagenbereich wurde von Kraft *et al.* gezeigt, dass die Moleküle auf Brückenplätzen in zwei inäquivalenten, wohldefinierten Orientierungen sitzen. [Kra06] Mit den in dieser Arbeit für die Untersuchung von NTCDA/Ag(111) verwendeten Methoden ist es nicht möglich, die Position der Moleküle relativ zum Silbersubstrat sichtbar zu machen. Der Vergleich unserer Messungen mit den Ergebnissen von Kilian *et al.* [Kil08b] bestätigen jedoch, dass in der relaxierten Monolage und in der Submonolage ebenfalls zwei Moleküle pro Einheitszelle vorliegen. Die Interpretation des Beugungsbildes im LEED führt dabei allerdings zu dem Schluss, dass diese in beiden Fällen zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze einnehmen müssen, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde. Eine Veröffentlichung von DFT-Rechnungen im Vergleich mit den von uns gemessenen Infrarotspektren bezüglich der denkbaren Adsorptionsplätze befindet sich in Vorbereitung. [Ton14]

Durch die umfassenden Untersuchungen am System PTCDA/Ag(111) konnten viele Erkenntnisse mit dem beobachteten Verhalten von NTCDA/Ag(111) verglichen werden. So wurden die Ergebnisse zur Verschiebung von Ladungen ins π -System des Moleküls [Tem08] und die Verbiegung der Acyl-Gruppen gegenüber der Ebene der Kohlenstoffringe [Hau05, Kil08a] zur Interpretation zurate gezogen.

Ausführliche Betrachtungen über das System PTCDA/Ag(111) finden sich beispielsweise bei Umbach *et al.* und Tautz *et al.* [Umb96, Tau07]. Eine Arbeit zu Untersuchungen mittels IRAS, TPD und SPA-LEED an PTCDA/Ag(111) einschließlich der Betrachtung von Heteroschichten mit NTCDA befindet sich in Vorbereitung. [Öhl14]

Kapitel 6

Tetracen/Ag(111)

Das Wachstum und die thermische Entwicklung von Tc/Ag(111) wurde für Schichtdicken bis ca. 2,5 Monolagen mit IR-Spektroskopie, SPA-LEED und TPD untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die bereits aus der Literatur bekannten Strukturen der α -Phase (Monolage), β -Phase (Bi-/Multilage) und die ungeordnete Submonolage abgebildet und die Übergänge untereinander untersucht. Im zweiten Teil werden im Submonolagenbereich die γ -Phase und eine weitere geordnete, bisher nicht beobachtete Phase untersucht, die durch Tieftemperaturexperimente präpariert werden konnten. Eine Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit der Literatur schließt das Kapitel ab. Die Zusammenfassung befindet sich am Ende der Arbeit.

6.1 Präparation der Tetracen-Schichten

Die Präparation der Tc-Schichten wurde anders als die der NTCDA-Schichten nicht bei 80 K, sondern bei erhöhter Proben temperatur vorgenommen. Für die α -Phase wurde eine Menge entsprechend einer Monolage bei einer Proben temperatur von 290 K aufgedampft. Dadurch wurde sichergestellt, dass überschüssiges Material sofort wieder desorbiert und sich keine höheren Lagen oder Cluster bilden konnten. Die Probe wurde im Anschluss sofort wieder abgekühlt, da ansonsten weitere Desorption zur Zerstörung der α -Phase geführt hätte. Die Präparation wurde per SPA-LEED überprüft und mit den beobachteten Phasen von Langner *et al.* [Lan05] verglichen.

Für die β -Phase wurde eine Menge zwischen 2 und 2,5 ML bei einer Proben temperatur von 220 K aufgedampft. Dieses Vorgehen lehnt sich an das in der Literatur beschrieben an [Lan05, Sou11] und hat sich für uns als zielführend erwiesen.

6. Tetracen/Ag(111)

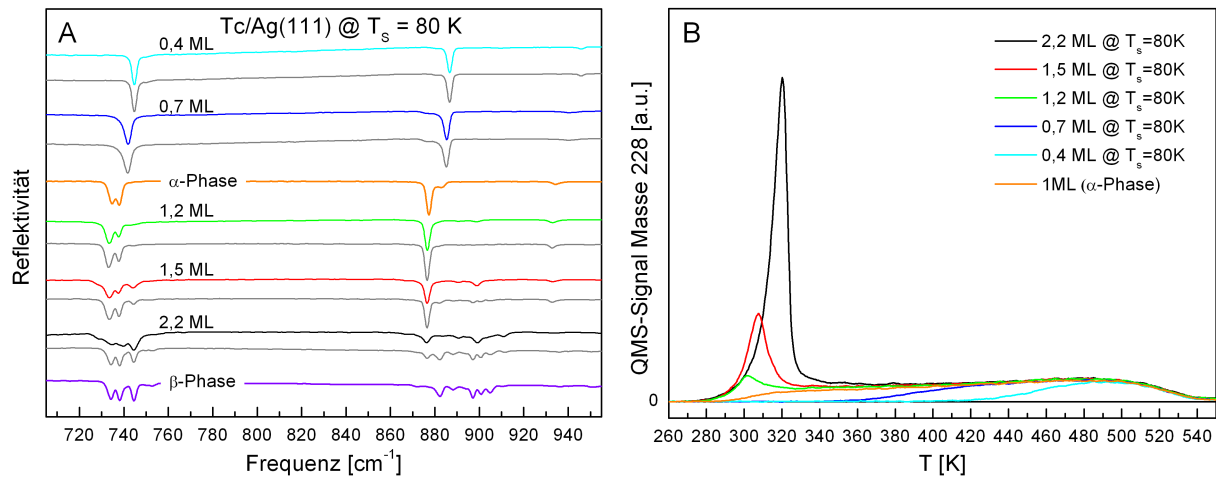


Abbildung 6.1: **A:** IRAS-Spektren von Tc/Ag(111) im Bedeckungsbereich von 0,4 – 2,2 ML, die bei einer Proben temperatur von 80 K aufgedampft wurden. Die farbigen Spektren entsprechen den kalt aufgedampften Schichten, für die grauen Spektren wurde die Schicht auf 250 K geheizt. Zusätzlich sind Spektren der α -Phase (orange) und der β -Phase (lila) gezeigt. Alle Messungen erfolgten bei 80 K. **B:** Thermische Desorptionsspektren derselben Schichten, die links per IRAS dargestellt sind (ohne β -Phase), geheizt mit einem Temperaturgradienten von 1 K/s.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen an Tc/Ag(111) lag nicht auf dem Ordnungsprozess kalt aufgedampfter Schichten. Trotzdem soll hier beispielhaft eine solche Serie von Schichten unterschiedlicher Bedeckungen gezeigt werden, da sie einige der grundlegenden Eigenschaften des Materialsystems deutlich macht. Abbildung 6.1 **A** zeigt IRAS-Spektren von Tc/Ag(111) im Bedeckungsbereich von 0,4 – 2,2 ML, gemessen bei 80 K. Eine Messung erfolgt jeweils direkt nach dem Aufdampfen, eine weitere nach Heizen auf 250 K. Zusätzlich gezeigt sind Spektren der α -Phase, die einer Monolage entspricht, und der β -Phase. Für Bedeckungen unter einer Monolage kommt es durch das Heizen auf 250 K zu keiner Veränderung gegenüber der nicht geheizten Schicht, durch den Heizprozess findet also kein Ordnungs- oder Unordnungsprozess statt.

Zwischen einer und zwei Monolagen ist eine kleine Veränderung im Intensitätsverhältnis zu beobachten, die Absorptionslinien befinden sich jedoch schon vor dem Heizen an der späteren Position. Lediglich bei der Schicht von 2,2 ML sind die Veränderungen deutlich zu erkennen.

Von den Tc-Molekülen ist bekannt, dass sie in lateraler Richtung repulsiv wechselwirken. [Lan05, Gon08, Sou11] Für Bedeckungen von deutlich unter einer Monolage ist daher keine Ordnung zu erwarten, die auf einer Anziehung der Moleküle untereinander beruht,

vielmehr werden diese einen möglichst großen Abstand zueinander anstreben. Für parallel zur Silberoberfläche orientierte Moleküle ist mit einem Ordnungsprozess erst dann zu rechnen, wenn bei steigender Bedeckung eine gleichmäßige Verteilung nicht mehr möglich ist, weil die Auflageflächen der einzelnen Moleküle dabei überlappen würden. Erst für Bedeckungen von fast einer Monolage sollte es demnach zu einer langreichweitigen Ordnung kommen. Zusätzlich ist Tc noch bei niedrigen Temperaturen entlang der Silberatomreihen sehr mobil, wie STM-Messungen bei 8 K gezeigt haben. [Sou11] Es ist daher nicht verwunderlich, dass für Bedeckungen unter einer Monolage die Moleküle schon während des Aufdampfprozesses eine ausreichend große Mobilität besitzen, um sich gleichmäßig auf der Oberfläche zu verteilen, sodass es durch das Heizen zu keiner signifikanten Veränderung mehr kommen kann. Es ist außerdem bekannt, dass die einzelnen Tetracen-Moleküle sich bei 8 K mit ihrer langen Achse entlang der Silberreihen ausrichten. [Sou11] Für Bedeckungen im Bereich von etwa einer Monolage ist es denkbar, dass die zufällige Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche einer Maximierung des Abstandes im Wege steht, diese jedoch durch die erhöhte Temperatur überwunden werden kann und es zu einer Optimierung und einer resultierenden regelmäßigen Anordnung kommt. Für Bedeckungen oberhalb einer Monolage kommt es zur Entstehung der β -Phase, in der die Ebene der Moleküle nicht mehr parallel zur Oberfläche orientiert ist. Da für die Anfangsbedeckung von 2,2 ML die Linien der β -Phase erst nach dem Heizvorgang vollständig ausgeprägt sich, ist auch hier von einer Optimierung der Anordnung durch die Wärmezufuhr auszugehen. (Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass in der Literatur beschrieben wird, dass die β -Phase bei Temperaturen über 230 K einer Umwandlung in α -Phase plus Kristallite unterliegt. [Sou11])

Von den kalt aufgedampften Spektren wurden im Anschluss an die IR-Spektren TPDs gemessen, die Serie ist in Abbildung 6.1 **B** gezeigt. Die Desorption der α -Phase beginnt bei 290 K und erstreckt sich über 250 K bis 540 K. Für die Submonolagenbedeckungen verschiebt sich die Anstiegsflanke des Desorptionspeaks auf ca. 360 K für 0,7 ML bzw. ca. 420 K für 0,4 ML, während der hintere Teil der Desorptionskurve bei etwas 500 K für alle gemessenen Bedeckungen gleich ist. Für Bedeckungen von 1,2 ML bis 2,2 ML erscheint ein weiterer Peak mit einem Maximum zwischen 301 K und 320 K, der sich damit im Desorptionsbereich der α -Phase befindet. Eine Präparation der α -Phase durch partielle Desorption einer kalt aufgedampften höheren Bedeckung ist daher nicht ohne Weiteres möglich.

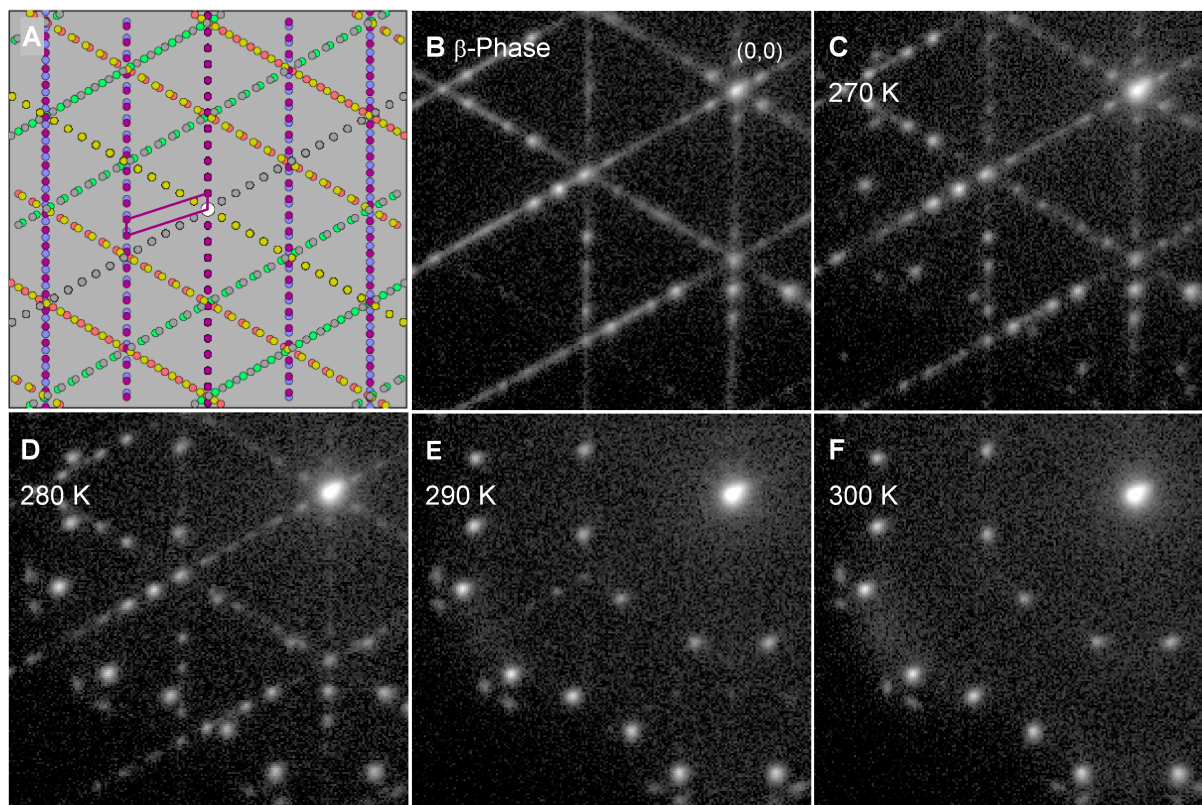


Abbildung 6.2: **A:** β -Phase im reziproken Raum anhand der Parameter aus Tabelle 6.1. **B-F:** SPA-LEED-Aufnahmen des Übergangs von β zu α -Phase von Tc/Ag(111). Etwas mehr als zwei Monolagen Tc wurden bei einer Proben temperatur von 220 K aufgedampft. Die Probe wurde bis zur angegebenen Temperatur geheizt und zur Datenaufnahme wieder auf 77 K gekühlt. Die Intensität ist logarithmisch skaliert.

6.2 β -Phase

Die β -Phase von Tc entsteht auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen einer Bedeckung von etwa zwei Monolagen bei einer Proben temperatur von weniger als 230 K und anschließendes Abkühlen. Durch Heizen über 230 K geht sie in die Monolagenphase (α -Phase) und zusätzliche Kristallite über. [Sou11] Die Moleküle der β -Phase sind aus der Ebene der Metalloberfläche heraus verkippt und liegen nicht auf einer Monolage parallel zum Ag(111) auf. Die β -Phase wurde bereits intensiv von Langner *et al.* mittels SPA-LEED sowie von Soubatch *et al.* mittels STM untersucht. [Lan05, Sou11]

Abbildung 6.2 **B-F** zeigt den Übergang der β -Phase zur α -Phase in einer Serie von SPA-LEED-Abbildungen, die bei 77 K aufgenommen wurden. In **A** ist zum Vergleich das

Tabelle 6.1: Parameter der Überstruktur der β -Phase. **a**, **b**: Basisvektoren im Realraum, α , β : Winkel von **a**, **b** zur Silberatomreihe der Oberfläche, γ : Winkel zwischen **a** und **b**. Die Werte für **a**, **b**, γ und die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle wurden von Soubatch *et al.* per STM-Messung bestimmt [Sou11].

Struktur	β -Phase
Matrix	$\begin{pmatrix} 4,84 & 0,00 \\ 21,94 & 28,10 \end{pmatrix}$
a (Å)	14
b (Å)	74
α (°)	0
β (°)	72
γ (°)	72
Fläche (Å ²)	985
Moleküle/Einheitszelle	22

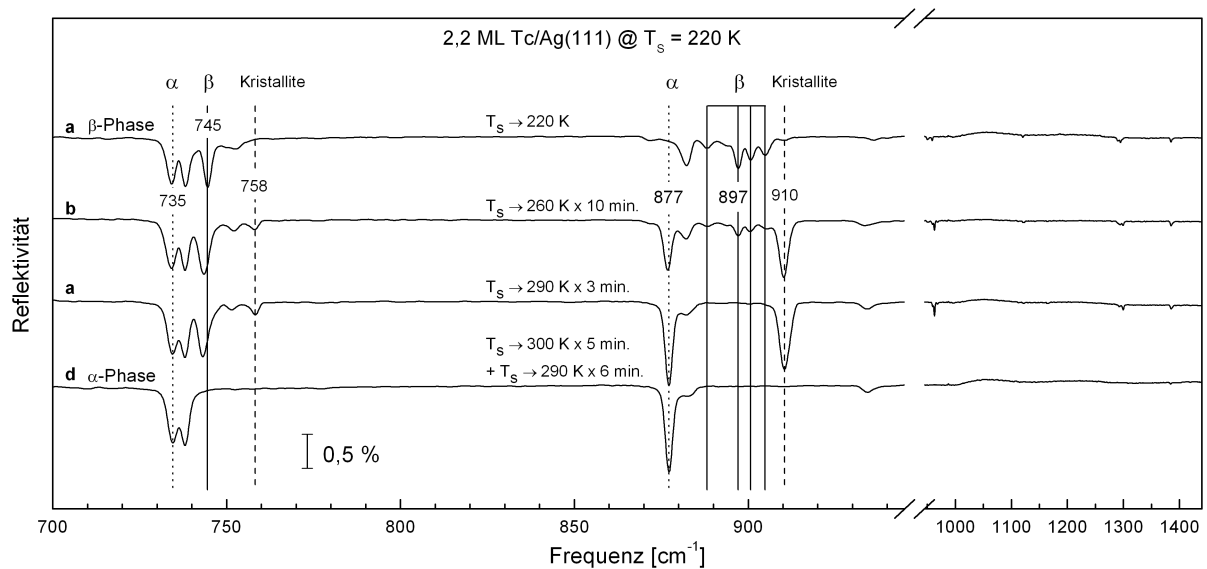


Abbildung 6.3: IR-Serie des Übergangs von β -Phase zu α -Phase im spektralen Bereich von 700 – 1440 cm^{-1} . Die β -Phase wurde durch Deposition von 2,2 ML Tc auf Ag(111) bei einer Proben temperatur von 220 K präpariert. Die Probe wurde zur Datenaufnahme jeweils auf 80 K gekühlt. Im Bereich oberhalb der Achsenunterbrechung bei 945 cm^{-1} sind nur in-plane-Moden zu erwarten.

Beugungsbild der β -Phase im reziproken Raum gezeigt, die sich aus der per STM ermittelten Realraumstruktur ergibt. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Durch die verhältnismäßig große Einheitszelle kommt es im reziproken Raum zu eng beieinanderliegenden Punkten, die im Beugungsbild den Eindruck von Streifen hervorrufen. Durch Heizen der Schicht auf 270 K erscheinen zusätzlich zur β -Phase weitere Reflexe, die nach 280 K stärker werden und zur α -Phase gehören (s. Abschnitt 6.3). Ab 290 K verlieren die β -Spots stark an Intensität und sind nach 300 K vollständig verschwunden. In Abbildung 6.3 ist eine Serie von IR-Spektren dargestellt, die den Übergang von der β -Phase zur α -Phase zeigt. Sie ist nicht direkt mit der SPA-LEED-Serie zu vergleichen, da die angegebene Temperatur jeweils für einige Minuten gehalten wurde, bevor die Probe wieder abgekühlt wurde, was den Vorgang einer Kristallisation begünstigt. Einige charakteristische Moden der einzelnen Phasen sind jeweils markiert. Von der reinen β -Phase im obersten Spektrum (745 cm^{-1} , 897 cm^{-1}) geht durch Heizen auf 260 K ein Teil der Bedeckung in α -Phase (735 cm^{-1} , 877 cm^{-1}) und Kristallite (758 cm^{-1} , 910 cm^{-1}) über, ohne dass eine Desorption stattfindet. Heizen auf 270 K führt zum Verschwinden der β -Phase und einer Zunahme der Kristallite. Durch Heizen der Schicht auf 300 bzw. 290 K, also dem Beginn der Desorption des Tc/Ag(111), konnten unter gleichzeitiger Überwachung durch kurze Infrarotmessungen die Kristallite zum Verschwinden gebracht und die α -Phase erhalten werden. Im Bereich oberhalb der Achsenunterbrechung bei 945 cm^{-1} sind Rechnungen am freien Molekül zufolge nur in-plane-Moden zu erwarten. [Sou12] Für die β -Phase sind in diesem Bereich Schwingungsmoden zu beobachten, von denen mit Bildung der Kristallite einige stärker ausgeprägt werden. Für die reine α -Phase treten keine in-plane-Moden des Tc-Moleküls auf. Dies bestätigt die Beobachtungen der STM-Messungen, denen zufolge die α -Phase flach auf der Oberfläche liegt und die Moleküle der β -Phase sich aus der Ebene heraus orientieren. [Sou11]

6.3 α -Phase

Die α -Phase von Tc/Ag(111) entspricht einer geschlossenen Monolage und wird für alle angegebenen Bedeckungen als Referenzmenge verwendet. Sie wurde in dieser Arbeit bei einer Probentemperatur von 290 K präpariert und stellt die niedrigste Bedeckung dar, die nach Kühlen der Probe auf eine Temperatur von 80 K zu einer geordneten Anordnung führt.

Abbildung 6.4 zeigt die SPA-LEED-Aufnahmen von etwas unter einer Monolage und

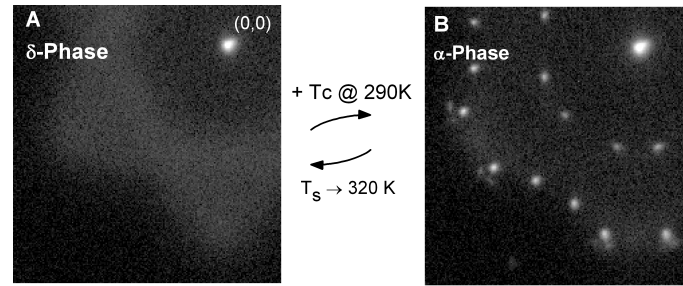


Abbildung 6.4: SPA-LEED-Aufnahmen der (A) δ -Phase mit einer Bedeckung von etwas unter einer Monolage und der (B) α -Phase von Tc/Ag(111). Die ungeordnete δ -Phase geht durch Hinzufügen von weiterem Tc bei erhöhter Temperatur nach Abkühlen in die geordnete α -Phase über. Umgekehrt geht die α -Phase durch Heizen und die damit verbundene Desorption in die δ -Phase über. Das Aufdampfen erfolgte bei einer Probertemperatur von 290 K, die Messungen bei 77 K.

einer Monolage Tc/Ag(111). Solange die Bedeckung eine Monolage unterschreitet, liegt nach dem Abkühlen eine diffuse Intensität ohne Beugungsreflexe vor, ein Zeichen für die Abwesenheit einer langreichweitigen Ordnung. Diese ungeordnete Verteilung der Tc-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche wird als δ -Phase (*disordered*) bezeichnet.

Nach Aufdampfen weiteren Materials erscheinen mit dem Erreichen einer Monolage beim Abkühlen der Schicht die Spots der α -Phase. Diese lässt sich wiederum in die δ -Phase überführen, indem ein kleiner Teil der Bedeckung durch Desorption entfernt wird. Die repulsive Wechselwirkung der Tc-Moleküle führt dann dazu, dass die Ordnungsstruktur der α -Phase verloren geht.

Die δ -Phase zeigt bei einer Bedeckung von knapp unterhalb einer Monolage im SPA-LEED eine sternförmige Verteilung der diffusen Intensität. Die Abstände im reziproken Raum und im Realraum sind umgekehrt proportional zueinander. Die Verteilung der Intensität im Beugungsbild erlaubt daher Rückschlüsse über die Abstandsverteilung der Moleküle im Realraum. Aus STM-Messungen ist bekannt, dass die Moleküle sich mit ihrer langen Achse entlang der $\langle 01\bar{1} \rangle$ -Richtung, also der Silberreihen ausrichten. [Sou11] Dies führt dazu, dass entlang der Reihen die Mittelpunkte der Moleküle weiter voneinander entfernt sind als in der Richtung senkrecht dazu. Diese Anisotropie der Abstände führt zu einer sternförmigen Verteilung der Intensität im SPA-LEED. Abbildung 6.5 A zeigt ein STM-Bild einer δ -Phase, B die zugehörige Position der Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche. In Abbildung 6.4 B ist zu erkennen, dass zusätzlich zu den Spots der α -Phase diffuse Intensität vorhanden ist. Auf der Probe befinden sich also neben der α -Phase auch ungeordnete Bereiche. Es ist in dieser Arbeit nicht gelungen, eine geschlossene, die Probe

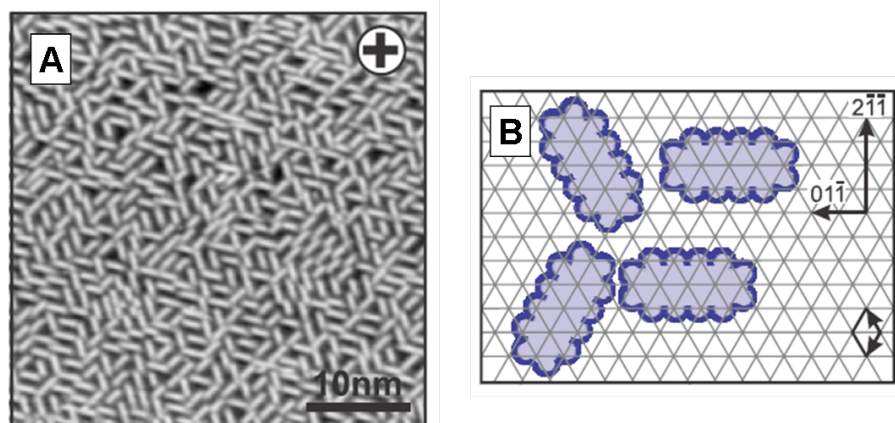


Abbildung 6.5: **A:** STM-Aufnahme von Tc/Ag(111) bei einer Oberflächendichte von $4,4 \cdot 10^{13}$ Molekülen/cm², **B:** Zugehöriges Strukturmodell. Abdruck mit Genehmigung aus [Sou11].

vollständig bedeckende α -Phase zu präparieren.

Die Einheitszelle der α -Phase im SPA-LEED und die sie erzeugende Realraumstruktur sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Die dafür verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Abbildung 6.7 zeigt das Strukturmodell der α -Phase.

In Abbildung 6.8 **B** ist eine IR-Serie des Übergangs von der α -Phase zur δ -Phase von Tc/Ag(111) dargestellt, der Übergang erfolgt durch Wegheizen eines Teils der Bedeckung. Die zuletzt geheizte Temperatur ist über dem jeweiligen Spektrum angegeben, die Spektren sind von oben nach unten angeordnet. Das oberste Spektrum weist zwei Paare von dicht beieinanderliegende Linien bei 734 cm^{-1} und 738 cm^{-1} und bei 877 cm^{-1} und 883 cm^{-1} auf. Zunächst soll das energetisch niedrigere Paar diskutiert werden: Die Intensität der Linie bei 734 cm^{-1} nimmt mit sinkender Bedeckung ab und ist nach Heizen der Schicht auf 320 K verschwunden. Die Linie bei 738 cm^{-1} dagegen nimmt in ihrer Intensität zu. Der Vergleich mit den SPA-LEED-Messungen zeigt, dass nach Heizen auf 300 K die α -Phase noch deutlich vorhanden und nach Heizen auf 320 K verschwunden ist. Die Linie bei 734 cm^{-1} lässt sich demzufolge der α -Phase zuordnen, die Linie bei 738 cm^{-1} der ungeordneten Phase. Wie weiter oben bereits beschrieben, konnte die α -Phase nicht isoliert präpariert werden, was zu einer Koexistenz beider Schwingungsmoden bereits im oberen Spektrum führt. Analog dazu lässt sich die Linie bei 883 cm^{-1} der ungeordneten Phase zuordnen. Die Intensität der Linie bei 877 cm^{-1} nimmt anders als die bei 734 cm^{-1} mit dem Verschwinden der α -Phase zwar ab, bleibt jedoch in reduziertem Maße weiter

Tabelle 6.2: Parameter der Überstruktur der α -Phase. **a**, **b**: Basisvektoren im Realraum, α , β : Winkel von **a**, **b** zur Silberatomreihe der Oberfläche, γ : Winkel zwischen **a** und **b**. [Lan05].

Struktur	α -Phase
Matrix	$\begin{pmatrix} -2,25 & 0,75 \\ -3,1 & -5,1 \end{pmatrix}$
a (Å)	7,82
b (Å)	12,87
α (°)	166,10
β (°)	-97,10
γ (°)	96,72
Fläche (Å ²)	100
Moleküle/Einheitszelle	1

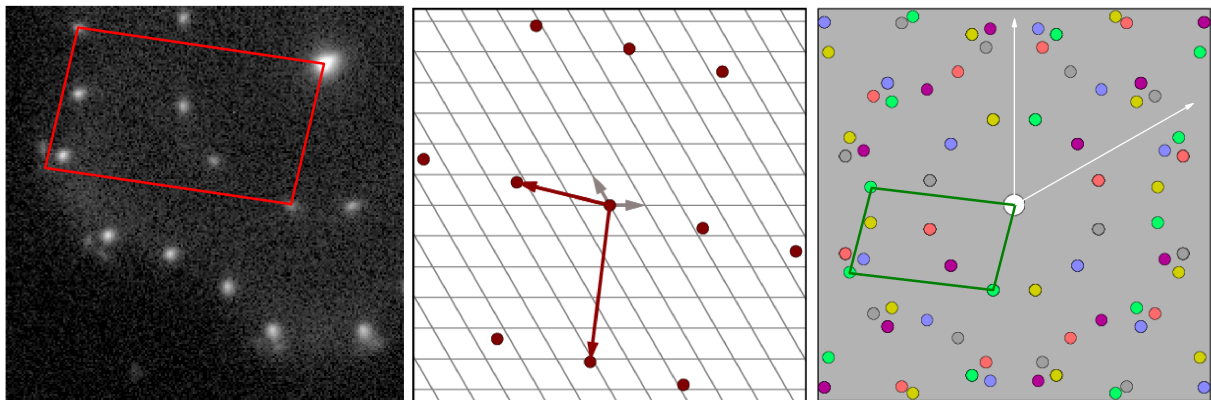


Abbildung 6.6: Struktur der α -Phase im reziproken und im Realraum. Links: SPA-LEED-Aufnahme, Mitte: Realraumstruktur, rechts: LEED-Struktur im reziproken Raum. Eingezeichnet sind jeweils die Einheitszellen. Die Spots der Ag(111)-Oberfläche sind nicht im gezeigten Ausschnitt enthalten, ihre Richtung ist in der rechten Abbildung durch weiße Pfeile gekennzeichnet.

6. Tetracen/Ag(111)

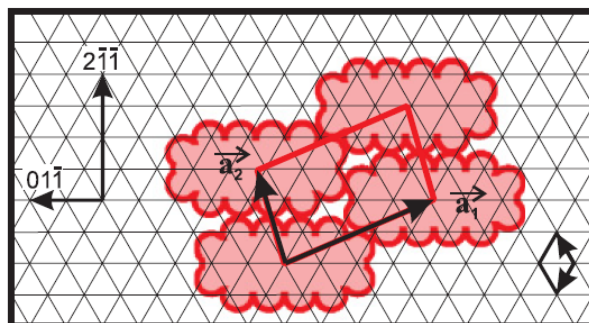


Abbildung 6.7: Strukturmodell der α -Phase von Tc/Ag(111). Abdruck mit Genehmigung aus [Sou11].

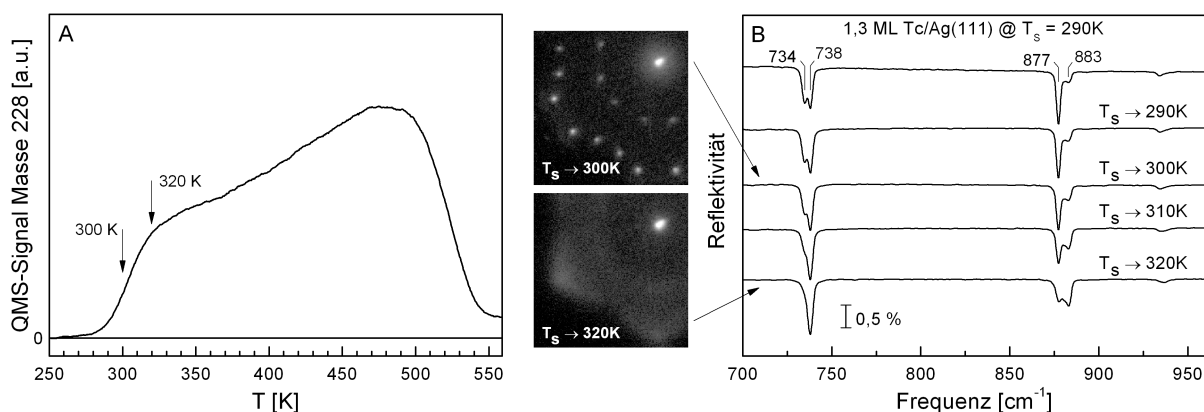


Abbildung 6.8: **A:** TPD einer α -Phase Tc/Ag(111). **B:** IR-Spektren des Übergangs der α -Phase zur δ -Phase von Tc/Ag(111), gemessen bei 80 K. Dargestellt sind weiterhin zwei SPA-LEED-Abbildungen die ausgehend von einer alpha-Phase bis 300 K und 320 K geheizt und anschließend zur Messung auf 77 K gekühlt wurden. Die entsprechenden Temperaturen im TPD bzw. Spektren in der IR-Serie sind mit Pfeilen markiert.

bestehen. Die Schwingungsmode ist also entweder nicht empfindlich auf die exakte Position der Moleküle zueinander oder die δ -Phase trägt bei der gleichen Schwingungsfrequenz zum Spektrum bei.

In einer hier nicht gezeigten SPA-LEED-Serie waren nach Heizen auf 315 K noch Spots der α -Phase zu erkennen, die nach Heizen auf 320 K verschwunden waren. Die Desorption der kritischen Menge an Material für den Übergang von α -Phase zu δ -Phase ist also im Bereich zwischen 315 K und 320 K erreicht. Integration des TPD-Signals ergibt, dass an diesem Punkt zwischen 3,5 % und 4,9 % der Bedeckung der α -Phase desorbiert sind. Die Bestimmung erfolgte aus dem in 6.8 **A** dargestellten Signal der vollständigen α -Phase. Der ermittelte Wert ist damit ungenauer, als wenn zusätzlich TPDs an den Schichten nach

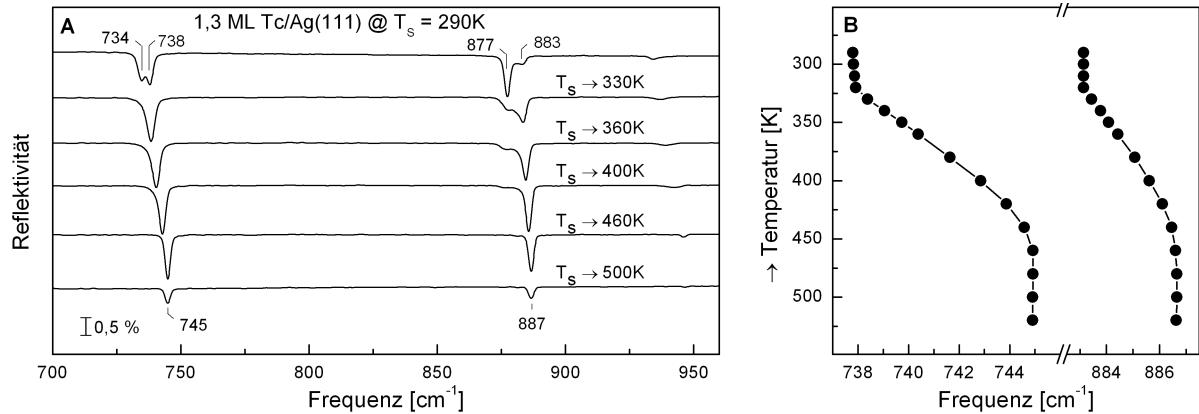


Abbildung 6.9: **A:** IRAS-Spektren der thermischen Entwicklung einer α -Phase Tc/Ag(111), gemessen bei 80 K. **B:** Position der Schwingungsbanden der ungeordneten Phase aus **A** in Abhängigkeit von der Zieltemperatur der zuletzt geheizten Rampe.

Heizen auf 315 K und 320 K gemessen worden wären, und soll hier nur als ungefähre Anhaltspunkt dienen.

Abbildung 6.9 **A** zeigt die Entwicklung der δ -Phase bis zur vollständigen Desorption als IR-Serie anhand ausgewählter Spektren. Die Serie schließt direkt an die in Abbildung 6.8 **B** an. Zur Orientierung ist als oberstes Spektrum nochmals die α -Phase zu sehen. Die Positionen der Schwingungsbanden, die im vorhergehenden Abschnitt der ungeordneten Phase zugeordnet werden konnten (738 cm^{-1} , 883 cm^{-1}), verändern sich im Verlauf. Sie wurden für jedes gemessene Spektrum bestimmt und sind in **B** abhängig von der zuletzt geheizten Temperatur dargestellt. Die Linie der δ -Phase, die sich nach dem Verschwinden der α -Phase bei $737,8\text{ cm}^{-1}$ befindet, nimmt mit deren Verschwinden bis 320 K zunächst weiter in der Intensität zu und behält ihre Position zunächst bei. Mit weiter abnehmender Bedeckung schiebt sie dann ab 330 K kontinuierlich zu höherer Frequenz und hat nach 460 K ihre endgültige Position bei $744,9\text{ cm}^{-1}$ erreicht. Durch weiteres Heizen bleibt die Position der Linie unverändert, während ihre Intensität bis zum völligen Verschwinden der Schicht abnimmt. Die zweite Linie der δ -Phase zeigt das gleiche Verhalten, lediglich die Verschiebung der Linienposition von $883,1\text{ cm}^{-1}$ auf $886,6\text{ cm}^{-1}$ fällt nur etwa halb so groß aus. Mit sinkender Bedeckung steigt die Fläche, die ein einzelnes Molekül zur Verfügung hat. Durch die repulsive Wechselwirkung nimmt damit der Abstand zwischen den Molekülen zu. Die Frequenzverschiebung der Schwingungsmoden der δ -Phase beginnt unmittelbar nach dem Verschwinden der α -Phase und ist damit in direktem Zusammenhang mit dem Abstand der Moleküle untereinander zu sehen. Sie ist damit ein Maß für die

Wechselwirkung der Moleküle auf der Oberfläche. Aus der Beobachtung, dass nach Heizen auf 460 K keine weitere Frequenzverschiebung mehr zu beobachten ist, lässt sich folgern, dass die Moleküle beim zugehörigen Abstand nicht mehr länger miteinander wechselwirken, sondern das beobachtete Spektrum als Summe über die Spektren von isoliert auf der Ag(111)-Oberfläche vorliegenden Einzelmolekülen betrachtet werden kann. Die Linie bei 877 cm^{-1} , die sowohl in den Spektren der α -Phase als auch in denen der δ -Phase vorhanden ist, verschwindet an diesem Punkt. Sie entspricht also einer Schwingungsmode, die durch Interaktion der Moleküle hervorgerufen wird. Durch Integration des TPD-Signals kommt man für die noch vorhandene Bedeckung nach Heizen bis 440 K auf 47 % der α -Phase. Für diese Bedeckung ist noch Wechselwirkung zu beobachten. Nach Heizen auf 460 K liegen noch 36 % der α -Phase vor, Wechselwirkung zwischen den Tc-Molekülen findet den IR-Messungen zufolge an diesem Punkt nicht mehr statt.

6.3.1 Temperaturstabilität der α -Phase

Der nun folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der thermischen Stabilität der α -Phase bei gleichbleibender Bedeckung, also ohne Desorption von Tetracen von der Oberfläche. Abbildung 6.10 A zeigt die SPA-LEED Serie einer α -Phase, die während der Messung auf verschiedene Temperaturen zwischen $T_S = 100\text{ K}$ und $T_S = 220\text{ K}$ geheizt war. Die Kühlung wurde zuvor abgeschaltet, bis die Probe ungefähr auf die gewünschte Temperatur aufgetaut war. Diese wurde dann durch eine stark reduzierte Kühlleistung mit gleichzeitigem Gegenheizen stabilisiert. Die Beugungsreflexe der α -Phase, die bei $T_S = 100\text{ K}$ deutlich zu erkennen sind, werden mit zunehmender Temperatur schwächer. Der Grad der langreichweitigen Ordnung nimmt also ab. Es ist keine Positionsänderung oder Verbreiterung der Reflexe zu beobachten, es bildet sich demnach keine neue geordnete Struktur, sondern es liegen bis $T_S = 210\text{ K}$ kleiner werdende, geordnete Bereiche der α -Phase vor. Bei $T_S = 220\text{ K}$ sind die Spots schließlich vollständig verschwunden, die geordneten Bereiche haben sich aufgelöst. Durch Abkühlen der Probe auf $T_S = 210\text{ K}$ erscheinen die Spots wieder, der Phasenübergang ist also reversibel. Die Spots sind etwas schwächer, als sie bei einer Temperatur von 210 K vor dem Heizen auf 220 K waren. Dafür gibt es zwei denkbare Gründe: Zum einen ist es möglich, dass bei einer von oben kommenden Temperatur ein geringerer Teil der Moleküle ihren Platz in der α -Phase findet als es bei der Messung von unten kommend der Fall war. Zum anderen wurde zum Herunterkühlen der Probe von 220 K auf 210 K die Kühlleistung wieder erhöht. Bei dieser letzten Messung war dadurch ein höherer Strom nötig, als bei den Messungen bei aufsteigender Temperatur. Erfahrungs-

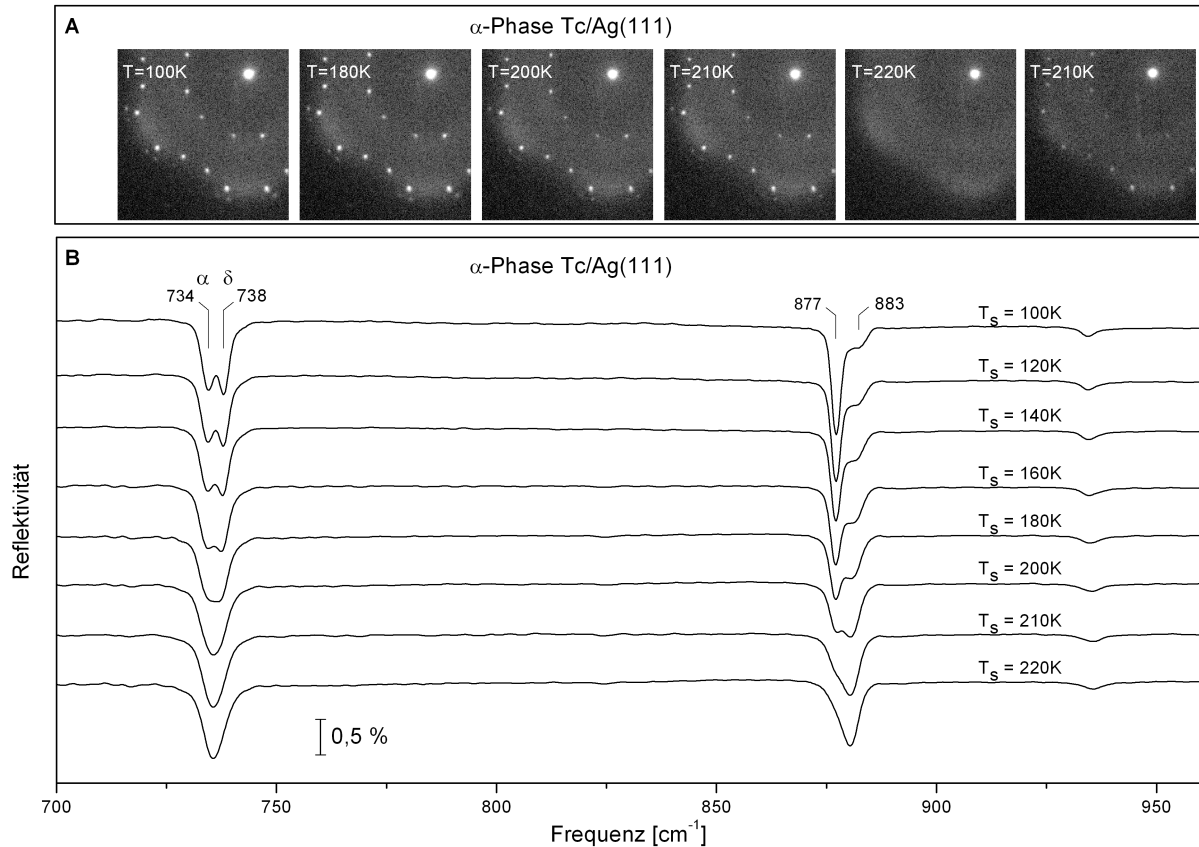


Abbildung 6.10: Serie zur thermische Stabilität der α -Phase. SPA-LEED und IRAS wurden an derselben Präparation hintereinander gemessen. **A:** SPA-LEED. Die Probe wurde bis kurz unterhalb der gewünschten Temperatur aufgetaut und dann zur Temperaturstabilisierung geheizt. Die Messungen begannen bei einer Proben­temperatur von 100 K und wurden dann schrittweise bis 220 K fortgesetzt, anschließend erfolgte erneut eine Messung bei 210 K. Die Intensität ist logarithmisch skaliert. **B:** IR-Serie im spektralen Bereich von 700 – 960 cm^{-1} . Im nicht dargestellten Bereich über 960 cm^{-1} treten keine Schwingungsmoden auf. Die Probe wurde auf 77 K gekühlt und war während der Messung auf die jeweils angegebene Temperatur geheizt. Die Messungen begannen bei 100 K und endeten bei 220 K.

gemäß beeinflusst die Höhe der angelegten Spannung durch das entstehende elektrische Feld die Messung nicht unwesentlich, sodass dies die wahrscheinlichere Erklärung ist. Die parallel zu den Reflexen der α -Phase vorhandene diffuse Hintergrundintensität behält ihre Form und Ausbreitung auf dem Schirm bei steigender Temperatur bei. Möglicherweise wird die Verteilung innerhalb der Fläche minimal homogener. Die äußeren Ränder des ausgeleuchteten Bereichs verschieben sich nicht, die Moleküle behalten also im Wesentlichen ihre vorhandenen Abstände bei. Die Stellen höherer Intensität in der Umgebung der α -Phasenspots sind weiterhin deutlich erkennbar, der Mittelwert des Abstands der Moleküle und dessen Richtungsverteilung bezüglich der Ag(111)-Oberfläche ändert sich daher nicht. Die Moleküle werden durch die erhöhte thermische Energie also nicht mobil und können sich auf der Probe beliebig bewegen, sondern sie behalten ihren ursprünglichen Platz in der Struktur der α -Phase im Mittel bei und bewegen sich um diesen.

In Abbildung 6.10 **B** sind entsprechende Spektren derselben Schicht als IR-Serie dargestellt. Die Probe wurde hierfür zunächst wieder auf 77 K gekühlt und für die Messung durch Heizen auf die angegebene Temperatur gebracht. Die beiden Linien bei 734 cm^{-1} und 738 cm^{-1} konnten weiter oben eindeutig der α -Phase bzw. der δ -Phase zugeordnet werden. Sie behalten mit steigender Temperatur ihr Intensitätsverhältnis zueinander und ihre jeweilige Frequenz bei. Die zugehörige Schwingung wird also durch die erhöhte Mobilität nicht verändert. Durch thermische Verbreiterung sind sie jedoch ab 200 K nicht mehr als getrennte Linien zu erkennen, sondern gehen ineinander über. Die Linien bei 877 cm^{-1} und 883 cm^{-1} reagieren empfindlicher auf die Erhöhung der Proben temperatur. Die Linie bei 877 cm^{-1} nimmt an Intensität ab, während die bei 883 cm^{-1} in gleichem Maße zunimmt. Möglicherweise wird durch die höhere Energie Interaktion zwischen den Molekülen möglich, die auf den definierten Plätzen nicht stattfand.

Oberhalb des dargestellten Frequenzbereichs treten keine weiteren Schwingungsmoden auf. Es werden also keine in-plane-Schwingungen angeregt, was bedeutet, dass die Moleküle sich nicht aus ihrer Orientierung parallel zur Oberfläche herausbewegen.

6.4 Tieftemperaturphasen

In Abschnitt 6.3 wurde gezeigt, dass nach Heizen der α -Phase auf 320 K bei einer Proben temperatur von 77 K keine langreichweitige Ordnung mehr zu beobachten ist. Wird jedoch nicht mit flüssigem Stickstoff, sondern mit flüssigem Helium gekühlt, so sind für unseren Versuchsaufbau Proben temperaturen von 30 K und darunter zu erreichen. Im

Bedeckungsbereich von ≤ 1 ML wurden Tieftemperaturexperimente durchgeführt. Abbildung 6.11 **A** zeigt zunächst das Erscheinungsbild der schon bekannten α -Phase entsprechend einer Monolage bei Stickstoffkühlung (LN_2), also einer Proben­temperatur von etwa 77 K. In **B-F** ist eine bedeckungsabhängige Serie bei Heliumkühlung (LHe), also etwa 30 K, dargestellt. Ausgehend von ebenfalls einer Monolage Tc/Ag(111) wurde bis zur jeweils im Bild angegebenen Temperatur geheizt und zur anschließenden Messung wieder abgekühlt. Einige der charakteristischen Spots der auftretenden Phasen sind jeweils markiert. Der Vergleich der Bedeckung von 1 ML bei einer Proben­temperatur von 77 K in **A** und von 30 K in **B** zeigt, dass in beiden Fällen die Spots der α -Phase vorhanden sind, hier markiert mit einem blauen Kreis. Die bei 77 K deutlich präsen­te Hintergrundintensität tritt bei 30 K nur noch stark vermindert auf, stattdessen erscheinen durch die niedrigere Temperatur neue Beugungsreflexe, die zu einer bisher nicht beobachteten Tieftemperaturphase (TT) gehören, markiert mit roten Quadraten. Bis nach Heizen auf 315 K existieren beide Phasen gemeinsam auf der Oberfläche, wobei die Intensität und damit der Flächen­anteil der α -Phase mit steigender Temperatur ab- und die der TT-Phase zunimmt, letztere ist bei 315 K maximal stark ausgeprägt. Nach Heizen auf 320 K ist die α -Phase vollständig verschwunden. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen der Messungen bei 77 K. Gleichzeitig werden auch die Reflexe der TT-Phase schwächer. Einige davon überlagern sich mit denen einer weiteren Tieftemperaturphase γ . Durch weitere Desorption findet ein Übergang von TT- zu γ -Phase statt, welche nach Heizen auf 340 K maximal stark ausgeprägt ist. Durch Heizen auf 360 K tritt nun auch bei einer Proben­temperatur von 30 K verstärkte diffuse Intensität im Hintergrund auf, gleichzeitig sind aber noch deutliche Reflexe der γ -Phase auf dem Schirm sichtbar und damit große Bereiche der Oberfläche von γ -Phase bedeckt, während in anderen Bereichen die geordnete Struktur bereits nicht mehr existiert. Durch weiteres Heizen verschwinden die Spots zugunsten einer stärkeren Hintergrundintensität, die sich nach Heizen auf 420 K in einer ringförmigen Verteilung mit sternförmigen Zacken darstellt. Ähnlich wie in Abschnitt 6.3 bereits für eine Proben­temperatur von 77 K bei einer Bedeckung von knapp unter einer Monolage beobachtet, ist die Verteilung der Intensität auf einen gewissen Bereich begrenzt, was im Realraum einer Verteilung der Molekül­abstände streng innerhalb eines zugehörigen Intervalls entspricht, wobei große Abstände vom (0,0)-Reflex im Beugungsbild einem kleinen Abstand der Streuer, d.h. Molekülmittelpunkte, im Realraum entspricht. Die sternförmige Ausbildung des Bereichs in Richtung der Reflexe der Silberoberfläche bedeuten, dass in Richtung der konstruktiven Interferenz der Atomreihen der Silberoberfläche, also senkrecht zu den

6. Tetracen/Ag(111)

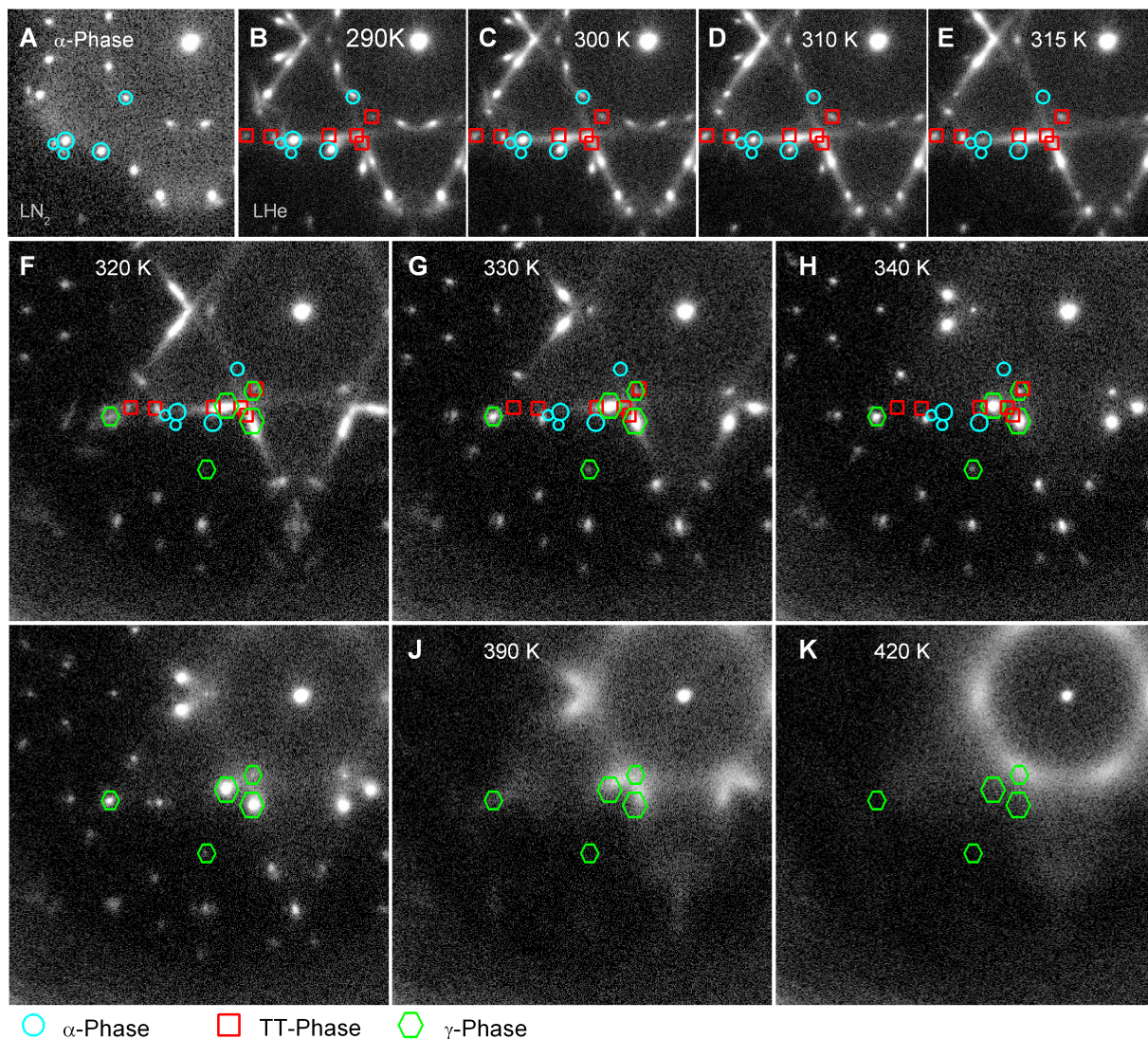


Abbildung 6.11: Bedeckungsabhängige SPA-LEED-Serie. **A:** α -Phase bei einer Proben-temperatur von 77 K mit LN_2 -Kühlung **B-K:** Serie bei einer Proben-temperatur von 30 K mit Helium-Kühlung. Beginnend mit einer Bedeckung von 1 ML, die bei 77 K der α -Phase entspricht, wurde die Probe auf die jeweils im Bild angegebene Temperatur geheizt und zur Messung wieder auf 30 K abgekühlt. Ab **F** wurde der aufgezeichnete Ausschnitt größer gewählt. Einige charakteristische Beugungsreflexe der im Verlauf auftretenden Phasen sind markiert und unterhalb der Abbildung zugeordnet. Die Intensität ist logarithmisch skaliert, der Kontrast ist für alle Abbildungen identisch gewählt.

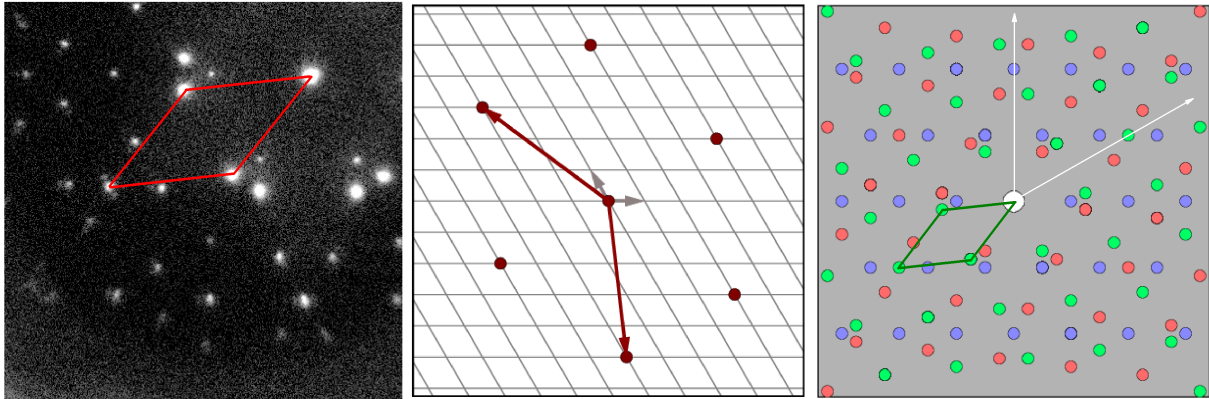


Abbildung 6.12: Struktur der γ -Phase im reziproken und im Realraum. Links: SPA-LEED-Aufnahme, Mitte: Realraumstruktur, rechts: LEED-Struktur im reziproken Raum. Eingezeichnet sind jeweils die Einheitszellen. Die Spots der Ag(111)-Oberfläche sind nicht im gezeigten Ausschnitt enthalten, ihre Richtung ist in der rechten Abbildung durch weiße Pfeile gekennzeichnet.

Reihen, für einen Teil der Moleküle kleinere Abstände vorliegen als senkrecht dazu. Für die Messung bei 30 K ist die Intensitätsverteilung nicht überwiegend homogen wie für die Messung bei 77 K, sondern es gibt einen deutlichen Häufungspunkt der Abstände, der zu der Entstehung des Rings führt.

Die γ -Phase wurde in der Literatur beschrieben und mittels STM untersucht. [Sou11] Sie konnte durch die Übereinstimmung der simulierten Beugungsbilder einer der von uns beobachteten Tieftemperaturphasen zugeordnet werden. Die dabei verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Einheitszelle im reziproken und im Realraum sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Abbildung 6.13 **A** zeigt eine STM-Messung der γ -Phase, **B** das zugehörige Strukturmodell.

Auch für die Bedeckung von 1 ML wurden STM-Messungen von Soubatch *et al.* durchgeführt. [Sou11] Die Probertemperatur wird dafür mit 8 K angegeben und liegt damit 20 K unter dem niedrigsten von uns gemessenen Wert. Aufgrund unserer SPA-LEED-Messungen ist daher davon auszugehen, dass während der STM-Messungen keine reine α -Phase auf der Probe vorgelegen hat, sondern zusätzlich TT-Phase vorhanden war. Dies könnte erklären, warum die per STM und die per SPA-LEED bestimmten Einheitszellen nicht unwesentlich voneinander verschieden sind.

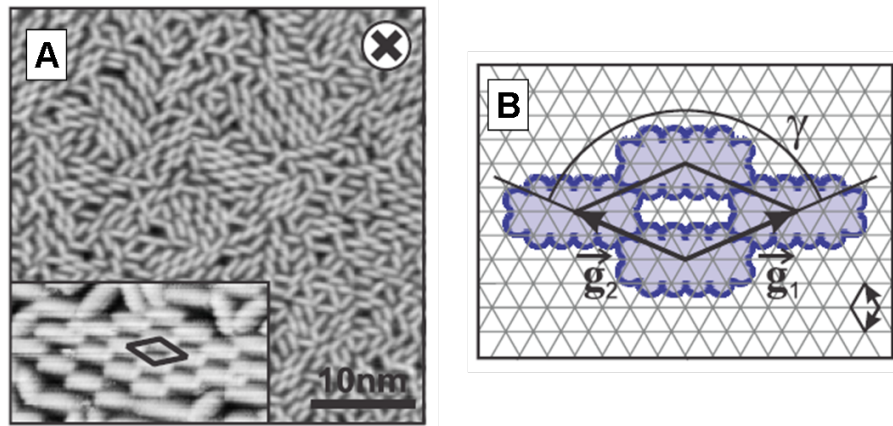


Abbildung 6.13: **A:** STM-Aufnahme von Tc/Ag(111) bei einer Oberflächendichte von $5,6 \cdot 10^{13}$ Molekülen/cm², **B:** Zugehöriges Strukturmodell. Abdruck mit Genehmigung aus [Sou11].

Tabelle 6.3: Parameter der Überstruktur der γ -Phase. **a**, **b**: Basisvektoren im Realraum, α , β : Winkel von **a**, **b** zur Silberatomreihe der Oberfläche, γ : Winkel zwischen **a** und **b**. Die Werte für **a**, **b**, γ und die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle wurden von Soubatch *et al.* per STM-Messung bestimmt [Sou11].

Struktur	γ -Phase
Matrix	$\begin{pmatrix} -2 & 3 \\ -2 & -5 \end{pmatrix}$
a (Å)	12,6
b (Å)	12,6
α (°)	143,41
β (°)	-83,41
γ (°)	133,18
Fläche (Å ²)	121
Moleküle/Einheitszelle	1

6.5 Temperaturabhängigkeit der Phasenübergänge

Im vorhergehenden Abschnitt wie auch in 6.3.1 wurde bereits dargestellt, dass für die Frage, welche Phase von Tc/Ag(111) vorliegt, nicht nur die absolute Bedeckung von Bedeutung ist, sondern als weiterer Faktor die Proben temperatur eine Rolle spielt. Auf dem Schirm des SPA-LEEDs lässt sich qualitativ verfolgen, dass nach einem Heizvorgang bei erhöhter Temperatur außer dem (0,0)-Reflex der Silberoberfläche zunächst keine Beugungsreflexe auftreten. Die Ursache hierfür liegt in der durch die thermische Energie induzierte Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche. Während des Abkühlens ordnen sich die Moleküle, sofern die verbleibende Bedeckung ausreichend hoch ist, und die zur jeweiligen Phase gehörenden Reflexe werden sichtbar.

Um die Entstehung der Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur sichtbar zu machen, wurden Veränderungen an der Steuerung des SPA-LEEDs vorgenommen. Eines der Steuersignale für die Ablenkung des Elektronenstrahls wurde zwischen Rechner und Elektronik stillgelegt. Dadurch war es möglich, an einer zuvor manuell festgelegten Stelle des Beugungsbildes Linescans entlang einer der beiden vom Gerät vorgegeben Scanrichtungen durchzuführen. Für die Aufnahmezeit pro Bildpunkt wurden 5 ms gewählt. Durch das gewünschte abzudeckende Temperaturintervall und die dafür benötigte Aufnahmedauer wurde eine passende Auflösung vorgegeben. Für ein quadratisches Bild ergibt sich als Bedingung:

$$(\text{Anzahl der Bildpunkte})^2 \cdot 5 \text{ ms} \leq \text{benötigte Aufnahmedauer}.$$

Die Anzahl der Bildpunkte entspricht dann sowohl der Auflösung eines jeden Linescans als auch der Anzahl dessen Wiederholung.

Abbildung 6.14 zeigt beispielhaft eine solche Messung anhand des Beugungsbildes einer Submonolage. Der graue Pfeil zeigt Position und Richtung, in die der Linescan durchgeführt wurde. Das rechte Bild entsteht zeilenweise von oben nach unten durch die Aneinanderreihung der einzelnen Scans. Der Temperaturgradient wurde realisiert durch Heizen der Probe auf 460 K gefolgt von vollständigem Abschalten des Heizstroms bei gleichzeitiger Heliumkühlung und ist daher nicht linear. Die Messung wurde bei 450 K gestartet und läuft nach dem Erreichen der minimalen Temperatur bis zur Vollendung des Bildes weiter. Bei 450 K ist die Intensität entlang des Scans diffus verteilt, dies entspricht einer großen Streuung der Molekülabstände auf der Ag(111)-Oberfläche. Mit abnehmender Proben temperatur wird die Verteilung der Intensität im LEED weniger diffus und konzentriert sich

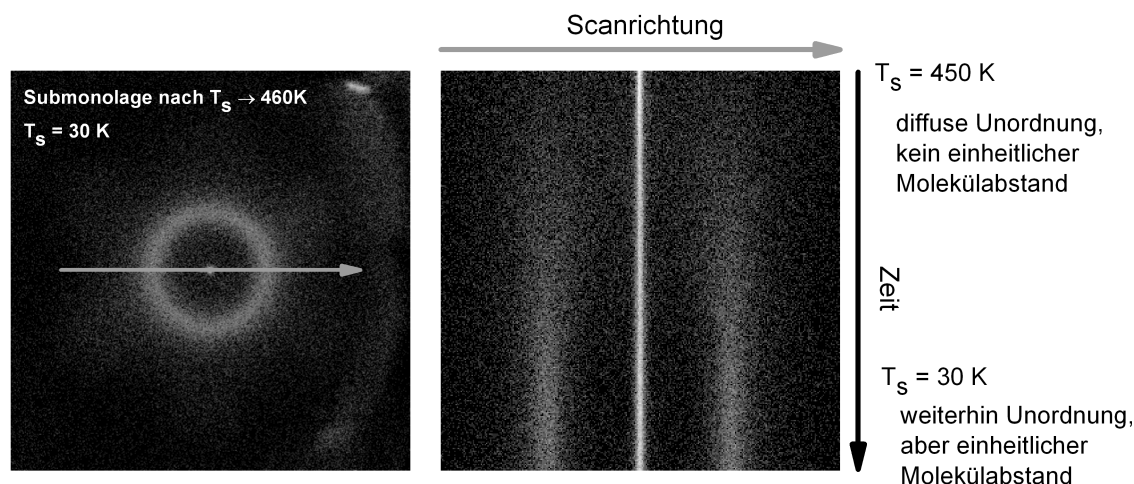


Abbildung 6.14: Veranschaulichung des Prinzips der temperaturabhängigen Linescans anhand des Kreises im Beugungsbild einer Submonolagenbedeckung. Die Submonolage wurde durch das Heizen einer α -Phase auf 460 K erzeugt, die Messung des linken Bildes erfolgte bei einer Proben temperatur von 30 K. Der graue Pfeil zeigt Position und Richtung des Linescans, der im rechten Bild dargestellt ist. Der schwarze Pfeil deutet den zeitlichen Verlauf und damit den Abkühlvorgang an.

auf zwei Bereiche im Linescan. Wie schon in der Diskussion zur Entstehung des Rings im Beugungsbild erläutert, entwickeln sich jedoch keine diskreten Beugungsreflexe. Es liegt daher weiterhin keine geordnete Struktur auf der Probe vor, die Moleküle nehmen jedoch einheitliche Abstände zueinander ein. Zu dieser Methode der Datenerfassung sei noch angemerkt, dass strenggenommen jeweils nur Aussagen zur Entwicklung des Beugungsbildes in Richtung der Linescans getroffen werden können. Auftretende Veränderungen in der Richtung senkrecht dazu würde hierbei nicht erfasst. Die Aufgabe der Messungen anhand von Linescans ist jedoch nicht, die vollständigen verfügbaren Informationen aufzuzeichnen. Vielmehr sollen die bereits vorher beobachteten und charakterisierten Phasen hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Zur Kontrolle und Orientierung wurden zwischendurch Übersichtsmessungen durchgeführt.

Temperaturabhängige Linescans wurden für je einen Spot der α -Phase, der TT-Phase und der γ -Phase durchgeführt. Die Temperatur wurde während der Messungen in dichten Zeitintervallen manuell erfasst und der jeweiligen Zeile im aufgezeichneten Bild zugeordnet. Zwischen den erfassten Temperaturen wurden die Werte linear extrapoliert, sodass für jede Zeile und damit jeden durchgeführten Linescan ein Temperaturwert erzeugt wurde.

6.5 Temperaturabhängigkeit der Phasenübergänge

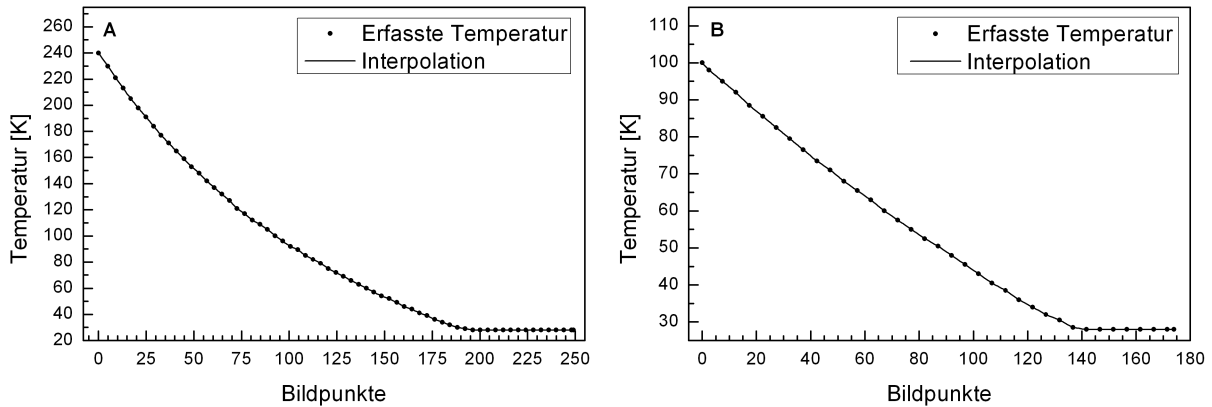


Abbildung 6.15: Umwandlung der Bildpunkte in eine Temperaturachse. Die Temperaturen wurden in dichtem Abstand manuell erfasst (Punkte) und dann linear interpoliert (Linie). Statt durch die Größe „Position in Bildpunkten“ kann die Abfolge der Linescans dann durch die Größe „Temperatur in Kelvin“ dargestellt werden. **A:** Auflösung von 250 Bildpunkten. **B:** Auflösung von 175 Bildpunkten.

Durch die hohe Datendichte ist diese Art der Berechnung als hinreichend genau anzusehen. Die y-Achse der Linescan-Abbildungen ließ sich damit von der Größe „Position in Bildpunkten“ in die Größe „Temperatur in Kelvin“ umrechnen. In Abbildung 6.15 sind die jeweils erfassten und die interpolierten Temperaturen für die verwendeten Auflösungen der Linescan-Bilder dargestellt. Für die α -Phasen und die TT-Phase wurde eine Auflösung von 250 Bildpunkten und für die γ -Phase eine Auflösung von 175 Bildpunkten verwendet. Dies führt an der Stelle der Phasenübergänge zu einer Genauigkeit von 0,5 – 1,5 K, die sich aus der Temperaturdifferenz zwischen zwei Bildzeilen/Linescans ergibt.

In Abbildung 6.16 sind temperaturabhängige Linescans durch einen LEED-Spot der α -Phase und die Art ihrer Auswertung dargestellt. **A** zeigt zunächst ein SPA-LEED-Bild zur Übersicht, der umrandete Bereich wurde später an einer weiteren, entsprechend präparierten Schicht mit höherer Auflösung gemessen und ist in **B** mit Zuordnung der darin enthaltenen Spots zu sehen. Der graue Pfeil markiert die Position, Richtung und Länge des in **C** durchgeführten Linescans. Die hierfür verwendete Präparation ist durch Heizen der Monolage auf 290 K und anschließendes Abkühlen entstanden. **D** enthält die gleichen Daten in Graustufen und wird durch zwei Temperaturmarken ergänzt: Bei 240 K wurde der Scanvorgang gestartet, 28 K sind die niedrigste erreichte Temperatur. Unterhalb der 28 K-Marke sind deshalb keine Veränderungen zu erwarten, da die Schicht nicht weiter abkühlt. Entlang des roten Pfeils wurde ein Schnitt in Richtung der abfallenden Temperatur gelegt. Zur Reduzierung des Rauschens wurde dabei über die schraffiert dargestellte

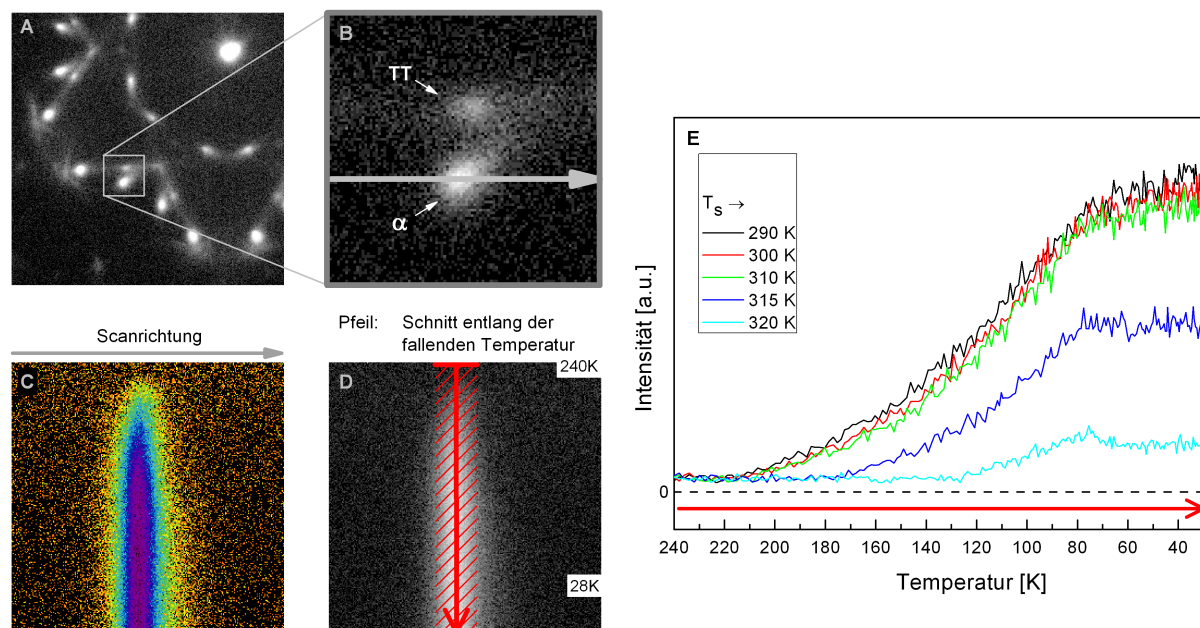


Abbildung 6.16: Temperaturabhängige Entwicklung des α -Phasen-Spots im SPA-LEED. **A:** Übersichtsmessung einer Monolage bei $T_s = 28$ K: Koexistenzbereich α -Phase und TT-Phase. **B:** Ausschnitte mit Markierung des Linescan-Bereichs durch einen Beugungsreflex der α -Phase. **C:** Temperaturabhängige Linescans von 240 K bis 28 K. Die Richtung der einzelnen Linescans ist mit einem grauen Pfeil markiert. Die Auflösung beträgt je 250 Bildpunkte in Scanrichtung und in Richtung des Temperaturverlaufs. **D:** Wie **C**, Darstellung in Graustufen. Entlang des roten Pfeils wurde ein Schnitt in Richtung der Temperaturachse, dabei wurde über die schraffierte Breite (40 Bildpunkte) gemittelt. Alle SPA-LEED-Abbildungen sind logarithmisch skaliert. **E:** Der in **D** ermittelte Intensitätsverlauf des Spots der α -Phase über dem Temperaturverlauf. Um die Bedeckung schrittweise zu reduzieren, wurde die Probe vor der Messung auf die jeweils in der Legende angegebene Temperatur geheizt. Die Darstellung ist linear skaliert.

Breite gemittelt. Dieser Schnitt ergibt in **E** den schwarzen Datensatz. Weitere Messungen ermöglichen es, den Temperaturverlauf des Phasenübergangs bedeckungsabhängig zu untersuchen: Analoge Messungen wurden dazu an Schichten durchgeführt, von denen durch Heizen zur in der Legende angegebenen Temperatur bereits ein Teil der Bedeckung desorbiert war.

Der Intensitätsverlauf des Spots der α -Phase zeigt einen nahezu sigmoidalen Verlauf, wobei sich aber der Beginn der Anstiegsflanke aus der Hintergrundintensität, also das Erscheinen des Spots im LEED, gut erkennen lässt. Die Temperatur bis zum Erreichen der maximalen Intensität erstreckt sich über einen großen Temperaturbereich: Für die höch-

te hier gezeigte Bedeckung, die einer Monolage und damit bei einer Probentemperatur von 77 K einer α -Phase entspricht ($T_S \rightarrow 290$ K), über etwa 140 K. Für die Bedeckungen knapp unterhalb einer ML ($T_S \rightarrow 300$ K, $T_S \rightarrow 310$ K) ist bis auf eine minimale Reduzierung der Intensität über den gesamten Temperaturbereich keine Veränderung zu bemerken. Es sind für diese Bedeckungen weniger Moleküle vorhanden, was die geringere Gesamtintensität zur Folge hat; der Vorgang des Ordnungsprozesses und dessen Temperatur von etwa 210 K ist aber noch nicht signifikant beeinflusst. Bei weiter sinkender Bedeckung ($T_S \rightarrow 315$ K) ist für die Ausbildung der α -Phase eine deutlich niedrigere Temperatur von 174 K nötig. Weiteres Heizen der Probe auf 320 K verschiebt das Erscheinen des Spots weiter bis auf 126 K.

Wählt man als Indikator für den Phasenübergang jedoch nicht das sichtbare Erscheinen des Spots aus dem Hintergrundniveau, sondern den Wendepunkt der Anstiegsflanke, so liegt dieser Wert für alle gezeigten Bedeckungen bei ungefähr 110 K. Die ermittelten Temperaturen aus den Linescans sind für die in diesem Abschnitt untersuchten Phasen in Abbildung 6.19 bedeckungsabhängig als Phasendiagramm dargestellt.

Für die Submonolagen-Bedeckungen nach $T_S \rightarrow 315$ K und $T_S \rightarrow 320$ K erreicht die Intensität zunächst ein Maximum und geht dann wieder leicht zurück. Eine mögliche Erklärung dafür wird später gegeben werden.

In der hier gezeigten Serie ist nach $T_S \rightarrow 320$ K die Ordnung der α -Phase bei einer Probentemperatur von $T_S = 77$ K noch vorhanden. In Abschnitt 6.3.1 wurde ein Verschwinden bereits nach $T_S \rightarrow 320$ K beschrieben. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Ausgangsbedeckung der Oberfläche in beiden Fällen nicht völlig identisch war und sich damit auch die verbleibende Bedeckung nach $T_S \rightarrow 320$ K leicht voneinander unterschieden hat.

Abbildung 6.17 zeigt die Ergebnisse einer entsprechenden Messung, bei der der Linescan durch einen Reflex der TT-Phase gelegt wurde. Zusätzlich geht er dabei durch einen Ausläufer eines α -Phasen-Spots (**B**), diesmal in einer Richtung senkrecht zu der in der vorhergehenden Abbildung 6.16. Für die in **C** und **D** dargestellten Linescans bedeutet dies, dass der jeweils linke Spot zur α -Phase und der rechte Spot zur TT-Phase gehört. Es fällt auf, dass der Spot der TT-Phase im Vergleich zur vorher diskutierten α -Phase sehr abrupt entsteht. Der α -Phasen-Spot zeigt, wie zu erwarten ist, auch in dieser Schnittrichtung ein allmähliches Erscheinen. Mit Entstehung des TT-Phasen-Spots nimmt jedoch auch der der α -Phase sprunghaft an Intensität zu und bekommt eine leicht asymmetrische Form. Es kommt also zu einer leichten Veränderung der Spotposition in den Linescan hinein

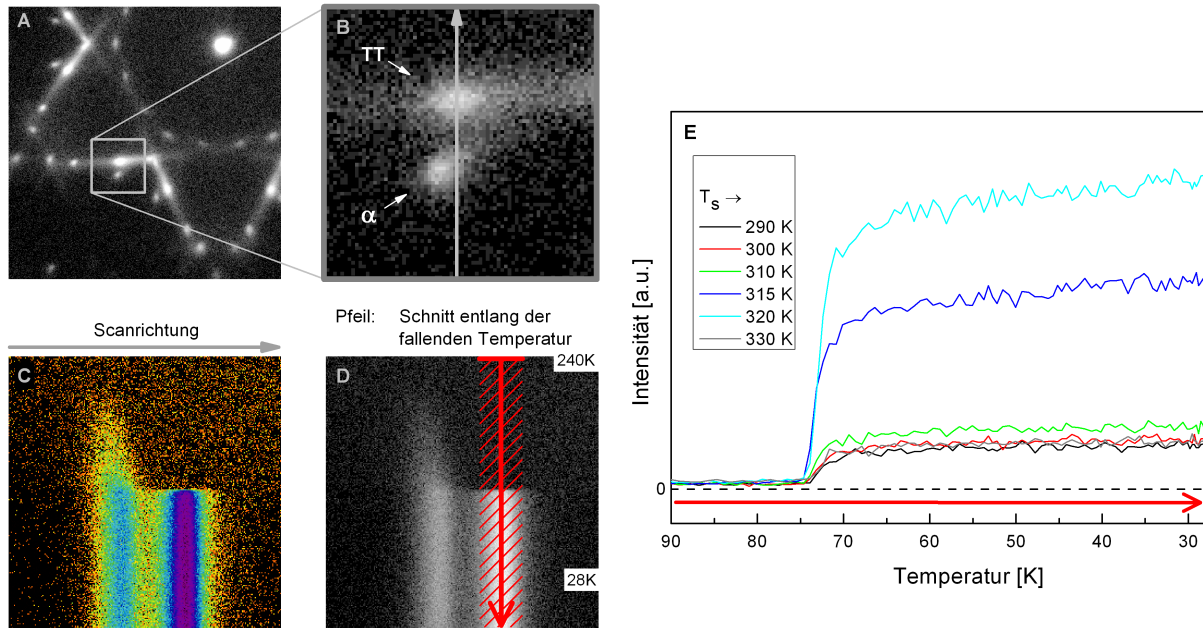


Abbildung 6.17: Temperaturabhängige Entwicklung des TT-Phasen-Spots im SPA-LEED. **A:** Übersichtsmessung knapp unterhalb einer Monolage bei $T_S = 28$ K: Koexistenzbereich α -Phase und TT-Phase. **B:** Ausschnitte mit Markierung des Linescan-Bereichs durch einen Beugungsreflex der α -Phase und einen der TT-Phase. **C:** Temperaturabhängige Linescans von 240 K bis 28 K. Die Richtung der einzelnen Linescans ist mit einem grauen Pfeil markiert. Die Auflösung beträgt je 250 Bildpunkte in Scanrichtung und in Richtung des Temperaturverlaufs. **D:** Wie **C**, Darstellung in Graustufen. Entlang des roten Pfeils wurde ein Schnitt in Richtung der Temperaturachse gelegt, dabei wurde über die schraffierte Breite (40 Bildpunkte) gemittelt. Alle SPA-LEED-Abbildungen sind logarithmisch skaliert. **E:** Der in **D** ermittelte Intensitätsverlauf des Spots der TT-Phase über dem Temperaturverlauf. Um die Bedeckung schrittweise zu reduzieren, wurde die Probe vor der Messung auf die jeweils in der Legende angegebene Temperatur geheizt. Die Darstellung ist linear skaliert.

und damit zu einer geringfügigen Veränderung der erzeugenden Struktur im Realraum. Eine solche Verschiebung erklärt auch, warum für die Submonolagen-Bedeckungen nach $T_S \rightarrow 315$ K und $T_S \rightarrow 320$ K in Abbildung 6.16 **E** die Intensität des α -Phasen-Spots ab etwa 75 K wieder leicht abnimmt. Vermutlich tritt dieser Effekt auch für die übrigen drei Kurven höherer Bedeckung auf, wird aber im Diagramm von der weiter zunehmenden Intensitätszunahme des α -Phasen-Spots selbst überkompensiert.

Es ist zu beachten, dass die gezeigten Linescans der TT-Phase an einer Präparation nach $T_S \rightarrow 315$ K gemessen wurden. Sie sind daher nicht direkt mit Abbildung 6.16 **C** und **D** vergleichbar.

Der in **E** dargestellte Schnitt durch den Linescan des TT-Spots zeigt, dass die Anstiegsflanke zwischen 74 K und 75 K sofort steil ansteigt, um dann bereits nach 3,5 K in eine niedrige Steigung überzugehen. Die Temperaturdifferenz und damit die Auflösung der Messung beträgt in diesem Bereich etwa 0,6 K pro Bildzeile und damit pro Datenpunkt der Linie. Der Verlauf der Kurven ist für alle gezeigten Bedeckungen gleich, ein deutlicher Unterschied zeigt sich in der Intensität: Für die Bedeckungen von etwa einer Monolage ($T_S \rightarrow 290$ K, $T_S \rightarrow 300$ K) befindet sie sich auf gleichbleibend niedrigem Niveau. Mit abnehmender Bedeckung ($T_S \rightarrow 310$ K, $T_S \rightarrow 315$ K) steigt sie zunächst an und hat dann nach $T_S \rightarrow 320$ K ihr Maximum erreicht. Nach $T_S \rightarrow 330$ K ist sie wieder auf das anfängliche Niveau abgesunken. Eine rückblickende Betrachtung von Abbildung 6.11 zeigt, dass die Position des TT-Phasen-Spots schon ab etwa $T_S \rightarrow 315$ K kontinuierlich in Richtung des Spots der γ -Phase schiebt. Er bewegt sich also mit abnehmender Bedeckung senkrecht zum grauen Pfeil in **B** und damit durch den Linescan hindurch. Dies führt dazu, dass bei einer Verschiebung des Linescans in horizontaler Richtung das Maximum vermutlich bei einer anderen Bedeckung auftreten würde. Die ermittelte absolute Intensität im Linescan ist also nur eingeschränkt aussagekräftig.

In Abbildung 6.18 ist das analoge Vorgehen für zwei gleichwertige Reflexe der γ -Phase dargestellt. Abweichend zu den Messungen an der α -Phase und der TT-Phase wurde hier eine Auflösung von 175 Bildpunkten pro Richtung und ein Temperaturbereich von 100 K bis 28 K gewählt. Die für die Linescans in **C** und **D** verwendete Schicht wurde durch Heizen der Monolage auf 340 K und anschließendes Abkühlen präpariert. Der Spot der γ -Phase erscheint ebenfalls recht plötzlich, braucht mit etwa 10 K jedoch deutlich mehr Temperaturabfall, bis es vom ersten Erscheinen zum Abflachen der Anstiegsflanke kommt. Die Temperaturauflösung zwischen zwei Linescans beträgt hier ebenfalls ungefähr 0,6 K. Nach $T_S \rightarrow 340$ K zeigt die Intensität in **E** ihren höchsten Wert. Mit sinkender Bedeckung nimmt die Intensität ab und der Punkt, an dem die γ -Phase erscheint, verschiebt kontinuierlich zu niedriger werdender Temperatur. Ab $T_S \rightarrow 360$ K ist zu beobachten, dass die Intensität nach dem Ansteigen zunächst ein Maximum erreicht und dann wieder auf ein niedrigeres, für den folgenden Temperaturbereich gleichbleibendes Level abfällt. Die Ursache hierfür ist in **F** anhand der Bedeckung nach $T_S \rightarrow 360$ K gezeigt: Der Spot der γ -Phase erscheint zunächst an der gewohnten Position, bleibt dort aber nicht bis zum vollständigen Abkühlen der Probe bestehen. Stattdessen erscheint ein schwächerer, breiterer Bereich, dessen Schwerpunkt gegen den des Spots der γ -Phase etwas verschoben ist. Für die Bedeckungen zwischen $T_S \rightarrow 360$ K und $T_S \rightarrow 380$ K existiert die γ -Phase

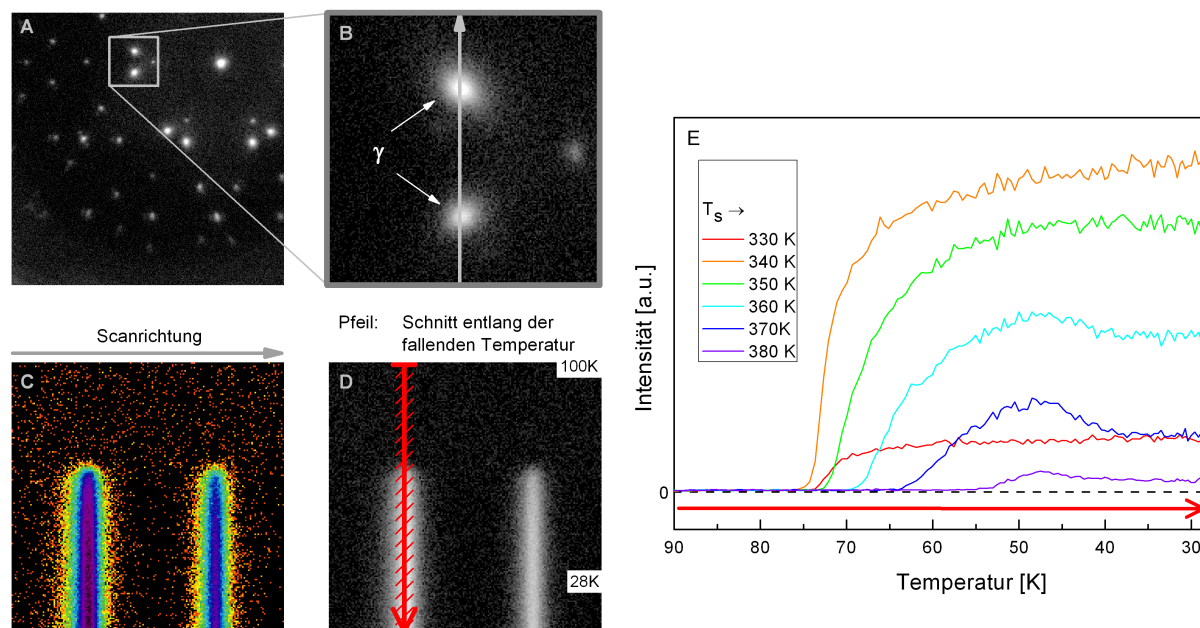


Abbildung 6.18: Temperaturabhängige Entwicklung des γ -Phasen-Spots im SPA-LEED. **A:** Übersichtsmessung von etwa 0,9 ML bei $T_s = 28$ K: Koexistenzbereich α - und TT-Phase. **B:** Ausschnitte mit Markierung des Linescan-Bereichs durch einen Beugungsreflex der γ -Phase. **C:** Temperaturabhängige Linescans von 240 K bis 28 K. Die Richtung der einzelnen Linescans ist mit einem grauen Pfeil markiert. Die Auflösung beträgt je 175 Bildpunkte in Scanrichtung und in Richtung des Temperaturverlaufs. **D:** Wie **C**, Darstellung in Graustufen. Entlang des roten Pfeils wurde ein Schnitt in Richtung der Temperaturachse gelegt, dabei wurde über die schraffierte Breite (12 Bildpunkte) gemittelt. Alle SPA-LEED-Abbildungen sind logarithmisch skaliert. **E:** Der in **D** ermittelte Intensitätsverlauf des Spots der TT-Phase über dem Temperaturverlauf. Um die Bedeckung schrittweise zu reduzieren, wurde die Probe vor der Messung auf die jeweils in der Legende angegebene Temperatur geheizt. Die Darstellung ist linear skaliert.

also während des Abkühlens innerhalb eines beschränkten Temperaturintervalls in ihrer bekannten Form auf der Oberfläche. Nach Verlassen dieses Intervalls zu tieferen Temperaturen geht diese Ordnung zugunsten einer weniger gut definierten Struktur wieder verloren. Die neue Struktur wird im Phasendiagramm als γ_2 -Phase eingetragen. Es kann sich hier nicht um eine einfache Verschiebung des Spots aus dem Bereich des Linescans handeln: Schneidet man einen Spot nicht in der Mitte, sondern leicht von der Mitte verschoben, so nimmt neben der Intensität auch die Breite ab. Dies ist in der beobachteten Situation jedoch nicht der Fall.

Die Tatsache, dass die Beugungsreflexe ihre Position abhängig von Bedeckung und Pro-

bentemperatur verändern können, legt die Frage nahe, ob es sich beim Erscheinen der TT- und der γ -Phasen-Spots tatsächlich um die Entstehung der jeweiligen Phase handelt oder ob hier eine Verschiebung in den Bereich des Linescans hinein vorliegt. Da die TT-Phase bei einer Bedeckung von 1 ML gemeinsam mit der α -Phase auftritt und beim Abkühlen ab $T_S = 74$ K sichtbar wird, bei der entsprechenden Präparation bei $T_S = 77$ K aber auch im Übersichtsbild nicht vorhanden ist, kann die Entstehung tatsächlich mit Sicherheit auf den Temperaturbereich zwischen 74 K und 77 K eingegrenzt werden. Für die Submonolagenbedeckung, die für die Entstehung der γ -Phase nötig ist, existieren keine LEED-Messungen mit LN_2 -Kühlung. Aus diesem Grund kann nicht experimentell ausgeschlossen werden, dass die Phase bereits bei 77 K besteht. Da die Tc-Moleküle aber nach allen bisherigen Erkenntnissen repulsiv wechselwirken, ist eine Ordnung bereits bei höherer Proben temperatur nicht zu erwarten.

Abbildung 6.19 stellt die Ergebnisse aus dem vorliegenden Abschnitt in einem Phasendiagramm zusammen. Die Entstehung beziehungsweise das Verschwinden der einzelnen Phasen aus den Diagrammen in den Abbildungen 6.16 **E**, 6.17 **E** und 6.18 **E** wurde hier nach zwei verschiedenen Methoden ausgewertet. Für **B** wurden die Wendepunkte der ansteigenden bzw. der abfallenden Flanken bestimmt. Für **C** wurde der Beginn der Flanke als Wendepunkt gewertet. Da aus den Phasendiagrammen nur hervorgeht, ab welcher Bedeckung welche Phase beobachtet werden kann, aber die tatsächlich auf der Oberfläche vorhandene Menge der jeweiligen Phase verborgen bleibt, ist diese Information in **A** dargestellt. Dabei wurde in jedem Diagramm die maximale im Schnittbereich gemessene Intensität für jede Phase als Wert 1 gesetzt und der höchste pro Bedeckung bestimmte Wert als Bruchteil davon angegeben. Da die absoluten Intensitäten aus weiter oben erläuterten Gründen nur eingeschränkt aussagekräftig sind, ist dieses Diagramm nur als grobe Orientierung zu sehen.

6.6 Diskussion

In dieser Arbeit wurde in Anlehnung an die Literatur als Referenzmenge für 1 ML Tc/Ag(111) die Menge Tc betrachtet, die bei entsprechender Präparation nach dem Abkühlen auf eine Proben temperatur von $T_S = 77$ K das Beugungsbild der α -Phase aufweist. Dabei ist die Oberfläche jedoch nicht zu 100 % von α -Phase bedeckt, sondern es wurde in allen Fällen abgegrenzte Hintergrundintensität in den SPA-LEED-Bildern beobachtet. Diese entsprechen Bereichen der Oberfläche, auf denen sich die ungeordnete

6. Tetracen/Ag(111)

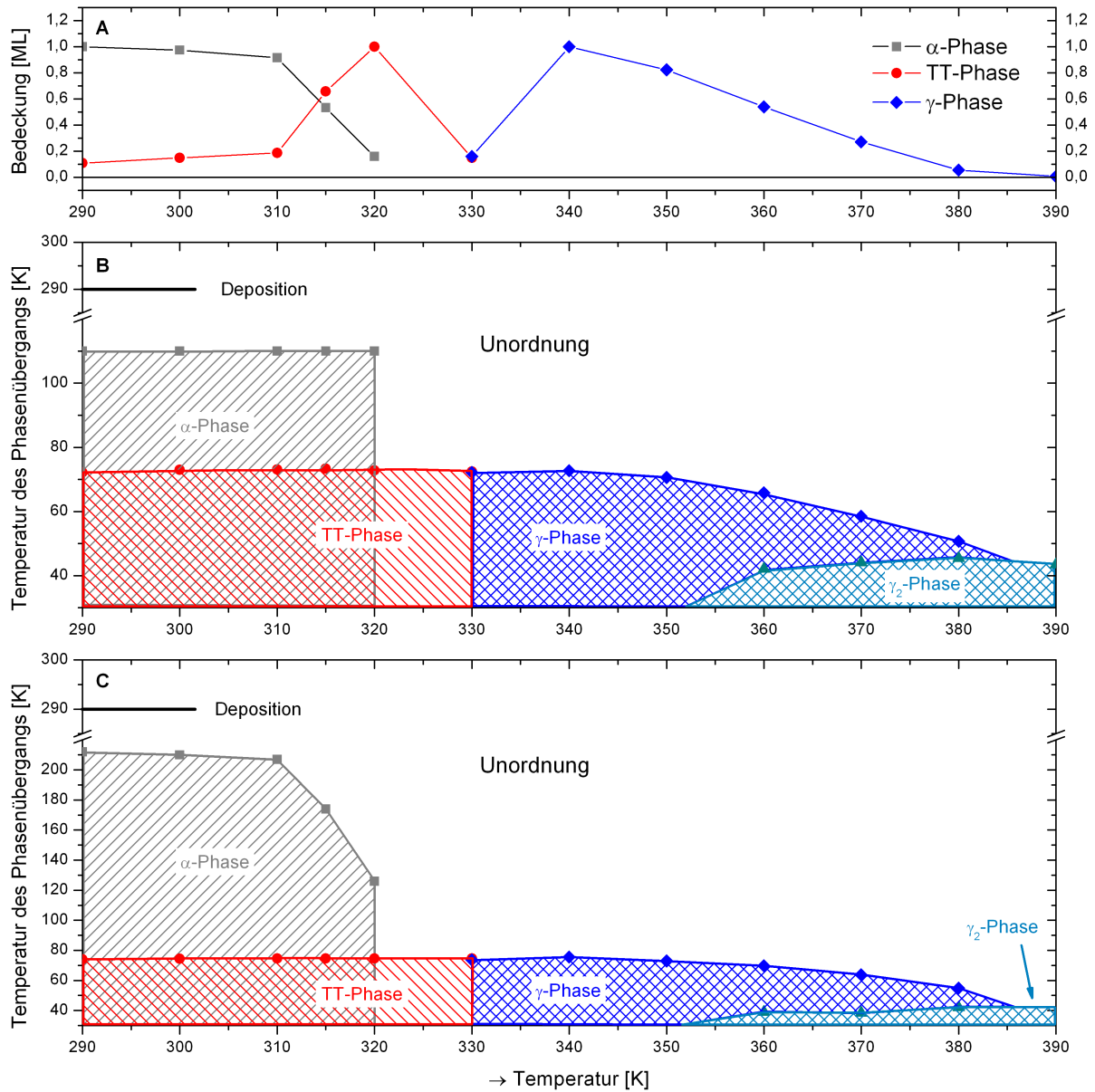


Abbildung 6.19: Phasendiagramm von Tc/Ag(111). **A:** Vorhandener relativer Anteil der einzelnen Phasen normiert auf deren Maximum. Die auf der x-Achse angegebene Temperatur entspricht der höchsten geheizten Temperatur vor der jeweiligen Messung. **B:** Phasendiagramm, der Punkt der Phasenübergänge wurde hier aus den Wendepunkten der ansteigenden bzw. der abfallenden Flanken des Intensitätsverlaufs bestimmt. **C:** Phasendiagramm, der Punkt der Phasenübergänge wurde anhand des Beginns bzw. Endes der Flanken bestimmt.

δ -Phase befindet. Wie groß der dadurch entstehende Fehler ist, ließe sich nur bestimmen, wenn beispielsweise ein TPD einer die Probe vollständig bedeckenden α -Phase vorliegen würde.

Tetracen wurde im Bereich von Submonolage über die α -Phase bis hin zur β -Phase von Soubatch *et al.* eingehend mittels STM untersucht. [Sou11] Für Bedeckungen bis zu einer Monolage werden parallel zur Oberfläche orientierte Moleküle beschrieben. Dies deckt sich mit unseren Beobachtungen, da wir für gegen die Ebene der Oberfläche verkippt Moleküle das Auftreten von in-plane-Moden erwarten würden. Für die elektronische Struktur der α -Phase von Tc/Ag(111) wird in [Sou11] ein Wert von + 0,8 eV für das LUMO genannt. Dieser relative große Abstand zum Fermi-niveau des Metalls verhindert, dass es während der Schwingungen zu einer Verschiebung des LUMOs ins Fermi-niveau kommt. Es findet deshalb kein dynamischer Ladungstransfer statt und wir beobachten damit keine Anregung von totalsymmetrischen Schwingungen, wie es bei NTCDA/Ag(111) der Fall ist.

Allen bisherigen Erkenntnissen zufolge unterliegen die Tc-Moleküle in der ersten Lage einer gegenseitigen repulsiven Wechselwirkung. Mehrere mögliche Gründe dafür werden von Soubatch *et al.* diskutiert [Sou11], zwei davon sollen hier wiedergegeben werden: Eine Möglichkeit ist die Abstoßung zwischen parallelen Dipolen identischer Moleküle, die durch deren Adsorption auf der Oberfläche entstehen. Die können ihre Ursache entweder in einem Ladungstransfer vom Metall ins Molekül oder umgekehrt haben [Gon08] oder in einer Ladungsverschiebung innerhalb des Metalls. [Dus00, Yam07] Eine weitere Möglichkeit ist eine Abstoßung durch Coulomb-Wechselwirkung, die auf teilgeladenen Bereichen des Moleküls beruht. [Wag10]

Im Gegensatz zum Tetracen mit den Wasserstoffatomen rings um die Reihe von Kohlenstoffringen sind beim attraktiv wechselwirkenden NTCDA zwei der Ränder mit Sauerstoffatomen und zwei mit Wasserstoffatomen besetzt. Dies ermöglicht die Bindung der Moleküle untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen und führt zu so einer attraktiven Wechselwirkung.

Durch die Möglichkeit, verschiedene tiefkalte Gase als Kühlmittel zu benutzen, konnten in dieser Arbeit sowohl Messungen durchgeführt werden unter Bedingungen, die denen der SPA-LEED-Untersuchungen von Langner *et al.* [Lan05] entsprechen als auch bei einer Temperatur, bei der einige der Ergebnisse der STM-Messungen von Soubatch *et al.* [Sou11] abgebildet werden können. Dadurch war es zum einen möglich, die Kontrolle der präparierten Bedeckung vom SPA-LEED in ein Erscheinungsbild in den Infrarotmessungen zu übertragen. Dies hat den Vorteil, dass trotz Kühlung der Probe auf 28 K eine

6. Tetracen/Ag(111)

Messung bei 80 K zum Vergleich durchgeführt werden kann, da IR-Messungen im Gegensatz zum LEED unempfindlich auf Stromfluss in der Probe sind. Dadurch konnte festgestellt werden, dass bei ausreichend tiefer Proben­temperatur aus der Bedeckung, die bei Stickstoffkühlung einer α -Phase entsprechen würde, zusätzlich eine weitere Tieftemperaturphase entsteht.

Durch die temperaturabhängigen Linescans konnte das in der Literatur bisher nur sehr dünn durch Messungen gestützte Phasendiagramm aus [Sou11] in einem erweiterten Bedeckungs- und Temperaturbereich weiter vervollständigt werden. Dabei wurde die bisher nicht beobachtete TT-Phase ergänzt. Die Untersuchung der genauen Ursachen für das Verhalten der Phasenübergänge bezüglich Bedeckung, Temperaturabhängigkeit und Geschwindigkeit würden dabei aber den Rahmen dieser Arbeit überschreiten und sollen Gegenstand der sich anschließenden Auswertung sein.

Anhang A

Normierungsfaktoren für die Bedeckungen von NTCDA/Ag(111)

In diesem Kapitel sollen die in Kapitel 5.6 verwendeten Normierungsfaktoren für die zusätzlichen Bedeckungen auf komprimierter und relaxierte Monolage von NTCDA/Ag(111) und die daraus entstehenden Phasen motiviert werden. Die ungefähren Bedeckungen wurden zur Präparation durch die Wahl der Dosierdauer gewählt und vor Beginn der Messreihen mittels Infrarotspektroskopie überprüft.

Abbildung A.1 **A** zeigt Werte einer komprimierte Monolage mit einer bei $T_S = 77$ K aufgewachsenen Zusatzbedeckung, die zusätzlich zur Bilage zu einer minimalen Ausbildung von Multilagen führt. Da bekannt ist, dass die Bilage metastabil ist und ab einer Gesamtbedeckung von 2 ML beim Heizen in eine Multilage übergeht, muss es sich hier um Material von recht genau einer weiteren Monolage auf der komprimierten Monolage handeln. Das hier bestimmte Integral wird im Weiteren für die Schwingungsbande bei 900 cm^{-1} als charakteristischer Position für die parallele Bilage als Wert eins gesetzt. Für die Berechnung der zusätzlichen Bedeckung wird die Menge ebendieser Phase nach Heizen auf 200 K verwendet, da hier bei allen Bedeckungen der Ordnungsprozess weitgehend abgeschlossen ist und noch keine Umwandlung in eine andere Phase erfolgt. Die Bedeckungsangabe nimmt Bezug auf die Menge des in einer gefüllten Bilage enthaltenen Materials, die erzielbare Genauigkeit hängt also von der der Bedeckungsbestimmung der Bilage ab. Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TPDs geht hervor, dass sich für eine Anfangsbedeckung von bis zu 1,9 ML keinerlei Multilage bildet, wohingegen bei einer Menge von 2,3 ML die Desorptionsspeaks von Bi- und Multilage ähnlich groß sind (für 2,3 ML siehe Abbildung 5.10) Da im Bedeckungsbereich zwischen 1,9 ML und 2,3 ML

A. Normierungsfaktoren für die Bedeckungen von NTCDA/Ag(111)

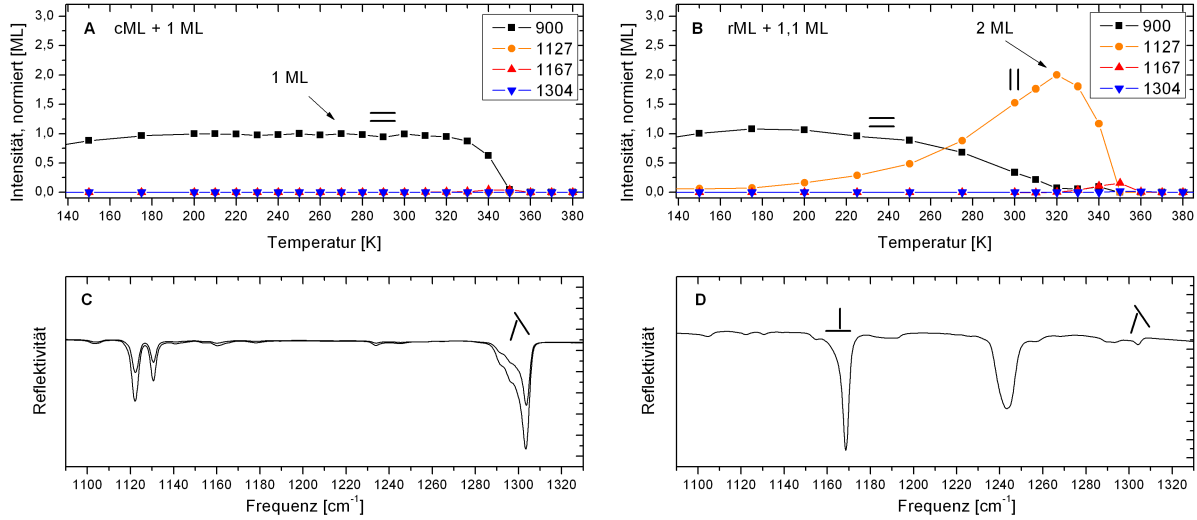


Abbildung A.1: Ermittlung der Normierungsfaktoren für die Phasen von NTCDA/Ag(111). **A:** Komprimierte Monolage plus 1 Monolage **B:** relaxierte Monolage plus 1,1 Monolage, **C:** Multilagen in verkippter Orientierung: 4 und 8 ML, **D:** komprimierte Monolage + 2,8 ML in fast ausschließlich senkrechter Orientierung nach Heizen auf 340 K.

keine weiteren TPDs gemessen wurden, liegt die maximale Bedeckung, für die Bilage ohne eine Umwandlung in die Multilage gebildet werden kann, in diesem Intervall.

Abbildung A.1 **B** bezieht sich auf eine relaxierte Monolage (0,9 ML) mit einer Zusatzbedeckung von 1,1 ML, die wie eben beschrieben bestimmt wurde. Es handelt sich also um eine Gesamtbedeckung von 2 ML. Nach Heizen auf 320 K liegt fast ausschließlich stehende Monolage (1127 cm⁻¹) vor, da sowohl die ursprüngliche relaxierte Monolage als auch die Zusatzbedeckung sich aufgestellt haben. Der Wert dieses Integrals entspricht daher der Menge von zwei komprimierten Monolagen in stehender Anordnung.

Zur Auswertung der verkippten Multilage werden Daten der in Abbildung 5.17 dargestellten Serie verwendet. In Kapitel 5.5 ist beschrieben, dass auf eine Anfangsbedeckung in dieser Struktur höhere Bedeckungen warm aufgedampft werden können, die sich dann ebenfalls vollständig in dieser Struktur anordnen. Es wird ermittelt, welchen Zuwachs das Integral der Intensität der Mode bei 1304 cm⁻¹ durch das Aufdampfen einer Menge äquivalent zu 4 ML hat und dieser Wert als vier gesetzt. Die zugehörigen Spektren sind in A.1 **C** gezeigt. Die Menge der zusätzlichen Bedeckung wurde über die Dosierdauer abgeschätzt. In der Serie wurden zwar schrittweise bis 20 ML zusätzlich aufgedampft. Da es sich aber um eine sehr intensive Mode handelt, die bei 4+4 ML eine Absorption von 10 %

und bei 4+20 ML von 23% aufweist, unterliegt diese einer Selbstabsorption und steigt nicht linear mit der Bedeckung. Aus diesem Grund wurde nur die niedrigste Bedeckung zur Normierung herangezogen und nicht über alle vorhandenen Messungen gemittelt. Die Normierung der senkrechten Multilage bei (1167 cm^{-1}) erfolgt über den in Abbildung 5.21 dargestellten Wert von cML+2,8 ML nach Heizen auf 340 K, an dem keine parallele Phase mehr und nahezu ausschließlich senkrechte Multilage vorliegt. Das Spektrum ist in A.1 **D** gezeigt. Von der zusätzlichen Bedeckung wird der nach obiger Methode ermittelte Anteil von 0,14 ML in verkippter Orientierung abgezogen und der Rest vollständig der senkrechten Multilage zugerechnet.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden das Wachstum und die thermische Entwicklung der organischen Moleküle 1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (NTCDA) und Tetracen (Tc) auf einer Ag(111)-Oberfläche im Bereich ultradünner Schichten untersucht. Die Präparation der Schichten erfolgte dafür durch Molekularstrahlepitaxie aus thermischen Verdampfern unter Ultrahochvakuumbedingungen. Als Methoden wurden die Infrarotabsorptionsspektroskopie (IRAS), die Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) und die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) verwendet.

Für NTCDA wurde im Bereich einer Monolage der Übergang zwischen der dicht gepackten sogenannten komprimierten Monolage, die 1,0 Monolagen entspricht, und der weniger dicht gepackten relaxierten Monolage untersucht, die einer Bedeckung von 0,9 Monolagen entspricht. Der Übergang erfolgt im Bereich von 350 K bis 400 K. In beiden Monolagen sind die Moleküle parallel zur Oberfläche orientiert. Durch Postdeposition weiteren Materials auf die relaxierte Monolage konnte eine weitere Monolagenphase präpariert werden, bei der die Moleküle aufrecht auf der Oberfläche stehen. Im Bereich der Submonolage wurde eine weitere geordnete Struktur entdeckt, die aus der relaxierten Monolage durch die Verschiebung ganzer Molekülreihen hervorgeht. Für Bedeckungen zwischen ein und zwei Monolagen wurde eine metastabile und ebenfalls parallele Bilage beobachtet, die weitgehend vom Metall entkoppelt ist. Überschreitet die Bedeckung eine Menge von zwei Monolagen, kommt es nicht zur Bildung der Bilage, sondern es entsteht direkt eine Multilagenphase. Bei der Untersuchung von Schichten zwischen zwei und 20 Monolagen wurden abhängig von der Bedeckung und Proben temperatur während der Deposition zwei verschiedene Multilagenphasen nachgewiesen. Die Anordnung der Moleküle untereinander entspricht dabei in beiden Fällen der im NTCDA-Festkörper, die Orientierung relativ zur Oberfläche unterscheidet sich jedoch.

Für Tc wurden bei Bedeckungen von etwas über zwei Monolagen die β -Phase und deren Übergang in die α -Phase per IRAS und im SPA-LEED abgebildet. Experimente im

Bereich einer Monolage und darunter wurden unter Verwendung von flüssigem Stickstoff beziehungsweise flüssigem Helium als Kühlmittel sowohl bei einer Proben­temperatur von 77 K als auch von 28 K durchgeführt. Für Messungen bei 77 K konnten die aus der Literatur bekannten Erkenntnisse bestätigt werden, dass unterhalb einer Monolage durch die repulsive Wechselwirkung der Moleküle untereinander eine ungeordnete Phase vorliegt, die durch Hinzufügen weiteren Materials in die α -Phase überführt werden kann. Durch Messungen bei 28 K konnten für Bedeckungen unterhalb einer Monolage zwei weitere Tieftemperaturphasen nachgewiesen werden. Diese werden beim Abkühlen der Probe bei etwas unterhalb von 77 K gebildet und konnten daher bei bisherigen Messungen bei Stickstoffkühlung nicht beobachtet werden. Eine davon ließ sich der schon in der Literatur per Rastertunnelmikroskopie nachgewiesenen γ -Phase zuordnen. [Sou11] Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Entstehung der einzelnen Phasen wurden während des Abkühlens in rascher Wiederholung Schnitte durch jeweils einen ausgewählten Beugungsreflex im SPA-LEED gelegt. Aus den gewonnenen Daten wurde ein gut aufgelöstes Phasendiagramm für Tc/Ag(111) erstellt.

Summary

In this thesis growth and thermal evolution of the organic molecules 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride (NTCDA) and Tetracene (Tc) on the Ag(111) surface were investigated in the coverage range of ultra thin layers. The layer preparation was performed via molecular beam epitaxy under ultrahigh vacuum conditions. For investigation infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), spot profile analysis low-energy electron diffraction (SPA-LEED) and thermally programmed desorption (TPD) were used. For NTCDA in the coverage range of one monolayer the transition from the dense packed compressed monolayer, which corresponds to 1,0 monolayer, to the less dense packed relaxed monolayer, which corresponds to 0,9 monolayers, was investigated. The transition takes place in the temperature range between 350 K and 400 K. In both monolayer phases the molecules are oriented parallel with respect to the surface. Via postdeposition of additional material onto the relaxed monolayer a third type of monolayer could be prepared, with molecules standing upright on the surface. In the submonolayer regime a new ordered phase was found which can be obtained from the relaxed monolayer phase by a shift of entire molecular rows. In the coverage range between one and two monolayers a metastable bilayer was found which is also oriented parallel to the surface. The bilayer is largely decoupled from the metal surface. Starting with a coverage of more than two monolayers a multilayer phase is formed without any sign of the bilayer. In the coverage range between two and 20 monolayers two different multilayer phases were found depending on the amount of NTCDA and sample temperature during deposition. The arrangement of the molecules among each other is similar for both multilayer phases and corresponds to the arrangement found for the bulk phase. The multilayer phases differ in the orientation relative to the surface.

For Tc in the coverage range of slightly more than two monolayers the β -phase and its transition into the α -phase was presented. Experiments in the coverage range of one monolayer and beneath were done at sample temperatures of 77 K and 28 K using liquid

Summary

nitrogen respectively liquid helium as cooling liquid. For measurements at a sample temperature of 77 K the results known from literature concerning the repulsive interaction of the Tc molecules have been confirmed. Specifically, the lateral repulsion leads to a disordered phase for coverages less than a monolayer which can be converted into the α -phase by adding material. By experiments at a sample temperature of 28 K two further low temperature phases could be detected. They are formed upon cooling slightly below 77 K and therefore could not be seen during the previous measurements at liquid nitrogen temperature. One of the phases could be identified as the γ -phase which was described in the literature using STM data. [Sou11] The temperature dependence of the individual phases was investigated by performing fast sequences of linescans through selected diffraction spots of the corresponding phases while cooling down the sample. From the obtained data a well resolved phase diagram of Tc/Ag(111) was established.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieübergang durch Absorption von Infrarotstrahlung	4
2.2	Oberflächenauswahlregel	5
2.3	Schematische Abbildung des Infrarot-Spektrometers	6
2.4	Skizze der IRAS-Datenerzeugung	8
2.5	Verschiedene Apodisationsfunktionen und resultierende Linienformen . . .	9
2.6	Ausbildung von Wellen um einen scharfen IRAS-Peak durch begrenzte Länge des optischen Weges	10
2.7	Schematische Darstellung eines Quadrupolmassenspektrometers	12
3.1	Beispielhafter Temperaturverlauf für eine IRAS-Serie	19
3.2	Temperaturverlauf am NTCDA-Verdampfer	21
4.1	Strukturformel von NTCDA	24
4.2	Strukturformel von Benzol, Naphtalin, Antracen und Tetracen	26
5.1	TPD von 1,8 Monolagen NTCDA/Ag(111)	30
5.2	SPA-LEED-Aufnahmen des Übergangs von komprimierter zu relaxierter Monolage von NTCDA/Ag(111)	31
5.3	Linescans der in Abbildung 5.2 gezeigten SPA-LEED-Bilder	32
5.4	TPD aus Abbildung 5.1, ergänzt durch SPA-LEED-Bilder	33
5.5	IRAS-Spektren der thermischen Entwicklung von 1,3 ML NTCDA/Ag(111)	34
5.6	Beispiele für verschiedenartige Schwingungsmoden am NTCDA-Molekül . .	35
5.7	Verschiebung von Ladungen vom Metall ins Molekül	36
5.8	SPA-LEED-Aufnahmen des Übergangs von relaxierter Monolage zur Sub- monolage von NTCDA/Ag(111)	38
5.9	LEED-Struktur der Submonolage NTCDA/Ag(111)	39

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

5.10	Serie von thermischen Desorptionsspektren von Bi- und Multilagen von NTCDA/Ag(111)	41
5.11	Serie von thermischen Desorptionsspektren von NTCDA/Ag(111), die bei 290 K aufgedampft wurden	42
5.12	IRAS-Spektren von 2,7 ML bis 10 ML NTCDA/Ag(111), aufgedampft bei $T_s = 77$ K	44
5.13	Kristallstruktur im NTCDA-Festkörper und räumliche Orientierung der Multilagen	47
5.14	Entnetzung und Ostwaldreifung	48
5.15	Thermische Entwicklung der Schicht von 20 ML NTCDA/Ag(111)	49
5.16	IRAS-Spektren von 4 ML NTCDA, warum und kalt aufgedampft	50
5.17	IRAS-Spektren von kristallisierten 4 ML NTCDA plus 20 ML	51
5.18	IRAS-Spektren von komprimierten Monolagen plus Zusatzbedeckungen	52
5.19	IRAS-Spektren von relaxierten Monolagen plus Zusatzbedeckungen	54
5.20	Entwicklung der verschiedenen Phasen von NTCDA als Funktion der Temperatur.	56
5.21	Maximal erreichte Intensitäten der stehenden Monolage und der Multilagenphasen	58
5.22	IR-Spektren der beiden kristallinen Multilagenphasen in verschiedenen Bedeckungen im Vergleich mit der komprimierten Monolage	59
5.23	Angenommene Anordnung der NTCDA-Multilagen auf Ag(111)	61
5.24	IRAS-Spektren einer komprimierten Monolage plus 3 Monolagen	62
5.25	IRAS-Spektren der Entwicklung der stehenden Monolage	63
5.26	SPA-LEED-Aufnahmen der Entstehung der stehenden Monolage aus relaxierter Monolage plus Zusatzbedeckung und die Umwandlung in komprimierte und relaxierte Monolage	65
5.27	Struktur der stehenden Monolage NTCDA/Ag(111) im reziproken und im Realraum	66
5.28	Übersicht über die drei Monolagenphasen	68
5.29	IRAS-Übersicht über die drei Monolagenphasen von NTCDA/Ag(111)	70
6.1	IRAS-Spektren von Tc/Ag(111) im Bedeckungsbereich von 0,4 – 2,2 ML	76
6.2	SPA-LEED-Aufnahmen des Übergangs von β zu α -Phase von Tc/Ag(111)	78
6.3	IR-Serie des Übergangs von β -Phase zu α -Phase	79
6.4	SPA-LEED-Aufnahmen der δ -Phase und der α -Phase von Tc/Ag(111)	81

6.5	STM und Strukturmodell der δ -Phase von Tc/Ag(111)	82
6.6	Struktur der α -Phase	83
6.7	Strukturmodell der α -Phase von Tc/Ag(111) im Vergleich	84
6.8	TPD und IR-Spektren zum Übergang von α - zu δ -Phase Tc/Ag(111) . . .	84
6.9	IRAS-Spektren der thermischen Entwicklung einer α -Phase Tc/Ag(111) und Position der Schwingungsbande der ungeordneten Phase	85
6.10	Thermische Stabilität der α -Phase	87
6.11	SPA-LEED-Serie von α -Phase bis Unordnung bei 30 K	90
6.12	Struktur der γ -Phase	91
6.13	STM und Strukturmodell der γ -Phase von Tc/Ag(111)	92
6.14	Temperaturabhängiger Linescan durch den Kreis im Beugungsbild einer Submonolage	94
6.15	Umwandlung der Bildpunkte in eine Temperaturachse	95
6.16	Temperaturabhängige Entwicklung des α -Phasen-Spots	96
6.17	Temperaturabhängige Entwicklung des TT-Phasen-Spots	98
6.18	Temperaturabhängige Entwicklung des γ -Phasen-Spots	100
6.19	Phasendiagramm von Tc/Ag(111)	102
A.1	Ermittlung der Normierungsfaktoren für die Phasen von NTCDA/Ag(111)	106

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Tabellenverzeichnis

3.1	Die an der Anlage in den einzelnen Stufen verwendeten Pumpen mit den erreichten Drücken.	18
3.2	Die verwendeten Substanzen mit Verdampferposition an der Anlage, StandBy- und Verdampfungstemperatur.	20
5.1	Parameter der Überstrukturen der relaxierten Monolage und der Submonolage	40
5.2	Theoretische und experimentelle Schwingungsfrequenzen des NTCDA . . .	46
5.3	Parameter der Überstrukturen der drei Monolagenphasen von NTCDA auf Ag(111)	69
6.1	Parameter der Überstruktur der β -Phase	79
6.2	Parameter der Überstruktur der α -Phase	83
6.3	Parameter der Überstruktur der γ -Phase	92

TABELLENVERZEICHNIS

Literaturverzeichnis

- [Bar03] S. M. Barlow and R. Raval, *Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality*, *Surf. Sci. Rep.* **50**(6-8), 201 (2003).
- [Bau11] B. Baumeier and D. Andrienko, *Forschungsbericht: Organische Elektronik: umweltverträglicher, kostengünstiger und bald auch effizienter*, Forschungsbericht, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz (2011).
- [Ben07] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach, and F. Reinert, *Electronic structure of 1 ML NTCDA/Ag(1 1 1) studied by photoemission spectroscopy*, *Surf. Sci.* **601**(18), 4013 (2007).
- [Bor90] L. Born and G. Heywang, *Crystal structure of 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride (NTDA)*, *Zeitschrift für Kristallographie* **190**(1-2), 147 (1990), ©1990 Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.
- [Bra88] A.M. Bradshaw and E. Schweizer, *Advances in Spectroscopy: Spectroscopy of Surfaces*, chap. 8, pp. 413–483, John Wiley & Sons Ltd (1988).
- [Bra12] Carolin R. Braatz, Gregor Öhl, and Peter Jakob, *Vibrational properties of the compressed and the relaxed 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride monolayer on Ag(111)*, *J. Chem. Phys.* **136**(13), 134706 (2012).
- [Bru10] F. G. Brunetti, R. Kumar, and F. Wudl, *Organic electronics from perylene to organic photovoltaics: painting a brief history with a broad brush*, *J. Mater. Chem.* **20**(15), 2934 (2010).
- [Cam62] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, *The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene*, *Acta Cryst.* **15**(3), 289 (1962).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Can83] N.D.S. Canning and M.A. Chesters, *The reflection-absorption infrared spectrum of the dioxygen species adsorbed on platinum recorded by FT-IR spectroscopy*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **29**(1), 69 (1983).
- [Cha88] Y. J. Chabal, *Surface infrared spectroscopy*, *Surf. Sci. Rep.* **8**(5-7), 211 (1988).
- [Dus00] R. Duschek, F. Mittendorfer, R.I.R. Blyth, F.P. Netzer, J. Hafner, and M.G. Ramsey, *The adsorption of aromatics on sp-metals: benzene on Al(111)*, *Chem. Phys. Lett.* **318**(1-3), 43 (2000).
- [Ere03] M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, and F. S. Tautz, *Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design*, *Nature* **425**(6958), 602 (2003).
- [Ere04] M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer, and F. S. Tautz, *Polycyclic aromates on close-packed metal surfaces: functionalization, molecular chemisorption and organic epitaxy*, *New J. Phys.* **6**(4) (2004).
- [Est86] P. J. Estrup, E. F. Greene, M. J. Cardillo, and J. C. Tully, *Influence of surface phase transitions on desorption kinetics: the compensation effect*, *J. Phys. Chem.* **90**(17), 4099 (1986).
- [Fan94] J. Fan and M. Trenary, *Symmetry and the Surface Infrared Selection Rule for the determination of the Structure of Molecules on Metal Surfaces*, *Langmuir* **10**(10), 3649 (1994).
- [Fin99] R. Fink, D. Gador, U. Stahl, Y. Zou, and E. Umbach, *Substrate-dependent lateral order in naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride monolayers*, *Phys. Rev. B* **60**(4), 2818 (1999).
- [For97] S. R. Forrest, *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*, *Chem. Revi.* **97**(6), 1793 (1997).
- [For07] Stephen R. Forrest and Mark E. Thompson, *Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics*, *Chemical Reviews* **107**(4), 923 (2007).
- [Fra88] K. H. Frank, P. Yannoulis, R. Dudde, and E. E. Koch, *Unoccupied molecular orbitals of aromatic hydrocarbons adsorbed on Ag(111)*, *J. Chem. Phys.* **89**(12), 7569 (1988).

- [Gad98a] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, and E. Umbach, *Characterization of high-quality NTCDAs films on metal substrates*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **96**(1-3), 11 (1998).
- [Gad98b] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, and E. Umbach, “Manipulation“ of molecular orientation in ultrathin organic films: NTCDAs on Ag(111), *Europhys. Lett.* **41**(2), 231 (1998).
- [Gad99] D. Gador, Y. Zou, C. Buchberger, M. Bertram, R. Fink, and E. Umbach, *NEXAFS investigations of NTCDAs monolayers on different metal substrates*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 523 (1999).
- [Gaz11] Pawel Gazdzicki, *Adsorption and Thermally Induced Reactions of Methanol on Bimetallic X/Ru(0001) Layers (X = Cu, Pt)*, Ph.D. thesis, Philipps-Universität Marburg (2011).
- [Gmb13] VDI Technologiezentrum GmbH, *Organische Elektronik - Hightech aus Kunststoff*, <http://www.photonikforschung.de/forschungsfelder/organische-elektronik/> (2013).
- [Gon08] G. Gonella, H.-L. Dai, and T. J. Rockey, *Tetracene Monolayer and Multilayer Thin Films on Ag(111): Substrate-Adsorbate Charge-Transfer Bonding and Inter-Adsorbate Interaction*, *J. Phys. Chem. C* **112**(12), 4696 (2008).
- [Gü96] H. Günzler and H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, 3. Ausgabe, S. 86, ©Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission. (1996).
- [Har89] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover (1989).
- [Hau05] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz, and M. Sokolowski, *Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large π -Conjugated Molecule on a Metal Surface*, *Phys. Rev. Lett.* **94**(3), 036106 (2005).
- [Hay87] B. Hayden, *Methods of Surface Characterization*, chap. 7, pp. 267–343, Plenum (1987).
- [Hen91] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher (1991).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Her13] K. Hermann and M. A. Van Hove, *LEEDpat 3.0, PC-based software tool to visualize and analyze LEED patterns of substrates and overlayers* (2013).
- [Hir96] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA*, *Phys. Rev. B* **54**(19), 13748 (1996).
- [Öhl14] Gregor Öhl, *in preparation*, Ph.D. thesis, Universität Marburg (2014).
- [Hoe99] M. Horn von Hoegen, *Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction - Part I*, *Z. Kristallogr.* **214**, 591 (1999).
- [Jak88] P. Jakob and D. Menzel, *The adsorption of benzene on Ru(001)*, *Surf. Sci.* **201**(3), 503 (1988).
- [Jak89] P. Jakob and D. Menzel, *Benzene multilayers: A model for their anisotropic growth from vibrational spectroscopy and thermal desorption*, *Surf. Sci.* **220**(1), 70 (1989).
- [Jak96] P. Jakob and D. Menzel, *Initial stages of multilayer growth and structural phase transitions of physisorbed benzene on Ru(001)*, *J. Chem. Phys.* **105**(9), 3838 (1996).
- [Joh09] E. R. Johnson, I. D. Mackie, and G. A. DiLabio, *Dispersion interactions in density-functional theory*, *J. Phys. Org. Chem.* **22**(12), 1127 (2009).
- [Kel04] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel, and S. D. Theiss, *Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes*, *Chem. Mater.* **16**(23), 4413 (2004).
- [Kil08a] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schöll, A. Bendounan, F. Reinert, T.-L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Role of Intermolecular Interactions on the Electronic and Geometric Structure of a Large π -Conjugated Molecule Adsorbed on a Metal Surface*, *Phys. Rev. Lett.* **100**(13), 136103 (2008).
- [Kil08b] L. Kilian, U. Stahl, I. Kossev, M. Sokolowski, R. Fink, and E. Umbach, *The commensurate-to-incommensurate phase transition of an organic monolayer: A*

- high resolution LEED analysis of the superstructures of NTCD on Ag(111), Surf. Sci.* **602**(14), 2427 (2008).
- [Kin75] David A. King, *Thermal desorption from metal surfaces: A review*, *Surf. Sci.* **47**(1), 384 (1975).
- [Kra06] A. Kraft, R. Temirov, S. K. M. Henze, S. Soubatch, M. Rohlfig, and F. S. Tautz, *Lateral adsorption geometry and site-specific electronic structure of a large organic chemisorbate on a metal surface*, *Phys. Rev. B* **74**(4), 041402(R) (2006).
- [Lan05] A. Langner, A. Hauschild, S. Fahrenholz, and M. Sokolowski, *Structural properties of tetracene films on Ag(111) investigated by SPA-LEED and TPD*, *Surf. Sci.* **574**(2-3), 153 (2005).
- [Our03] K. Oura, *Surface Science: An Introduction*, Springer (2003).
- [Per80] B. N. J. Persson and M Persson, *Vibrational lifetime for CO adsorbed on Cu(100)*, *Solid State Commun.* **36**(2), 175 (1980).
- [Per87] B. N. J. Persson, *Vibrational energy relaxation at surfaces: O₂ chemisorbed on Pt(111)*, *Chem. Phys. Lett.* **139**(5), 457 (1987).
- [Pfn83] H. Pfnur and D. Menzel, *The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). I. Adsorption kinetics*, *J. Chem. Phys.* **79**(5), 2400 (1983).
- [Red62] P.A. Redhead, *Thermal desorption of gases*, *Vacuum* **12**(4), 203 (1962).
- [Rob61] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, and J. Trotter, *The crystal and molecular structure of tetracene*, *Acta Cryst.* **14**(7), 697 (1961).
- [Roh07] M. Rohlfig, R. Temirov, and F. S. Tautz, *Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111)*, *Phys. Rev. B* **76**(11), 115421 (2007).
- [Sch95] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, VCH (1995).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Sch04a] A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S. G. Urquhart, Th. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, *Electron-Vibron Coupling in High-Resolution X-Ray Absorption Spectra of Organic Materials: NTCDA on Ag(111)*, *Phys. Rev. Lett.* **93**(14), 146406 (2004).
- [Sch04b] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, *High-Resolution Photoemission Study of Different NTCDA Monolayers on Ag(111): Bonding and Screening Influences on the Line Shapes*, *J. Phys. Chem. B* **108**(38), 14741 (2004).
- [Sch10] A. Schöll, L. Kilian, Y. Zou, J. Ziroff, S. Hame, F. Reinert, E. Umbach, and R. H. Fink, *Disordering of an Organic Overlayer on a Metal Surface Upon Cooling*, *Science* **329**(5989), 303 (2010).
- [Sou09] S. Soubatch, C. Weiss, R. Temirov, and F. S. Tautz, *Site-Specific Polarization Screening in Organic Thin Films*, *Phys. Rev. Lett.* **102**(17), 177405 (2009).
- [Sou11] S. Soubatch, I. Kröger, C. Kumpf, and F. S. Tautz, *Structure and growth of tetracene on Ag(111)*, *Phys. Rev. B* **84**(19), 195440 (2011), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.195440>, Copyright 2011 by the American Physical Society.
- [Sou12] S. Soubatch, Persönliche Mitteilung (2012).
- [Sta98] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink, and E. Umbach, *Coverage-dependent superstructures in chemisorbed NTCDA monolayers: a combined LEED and STM study*, *Surf. Sci.* **414**(3), 423 (1998).
- [Sta04] J. Stanzel, W. Weigand, L. Kilian, H.L. Meyerheim, C. Kumpf, and E. Umbach, *Chemisorption of NTCDA on Ag(111): a NIXSW study including non-dipolar and electron-stimulated effects*, *Surf. Sci.* **571**(1-3), L311 (2004).
- [Sta07] C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, and E. Umbach, *Molecular distortion of NTCDA upon adsorption on Ag(111): a normal incidence x-ray standing wave study*, *New J. Phys.* **9**(50), 50 (2007).
- [Sue13] T. Sueyoshi, M. Willenbockel, M. Naboka, A. Nefedov, S. Soubatch, C. Wöll, and F. S. Tautz, *Spontaneous Change in Molecular Orientation at Order-*

- Disorder Transition of Tetracene on Ag(111)*, *J. Phys. Chem. C* **117**(18), 9212 (2013).
- [Tau00a] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer, R. Scholz, V. Shklover, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Vibrational properties of ultrathin PTCDA films on Ag(110)*, *Phys. Rev. B* **61**(24), 16933 (2000).
- [Tau00b] F.S. Tautz, S. Sloboshanin, V. Shklover, R. Scholz, M. Sokolowski, J.A. Schaefer, and E. Umbach, *Substrate influence on the ordering of organic submonolayers: a comparative study of PTCDA on Ag(110) and Ag(111) using HREELS*, *Appl. Surf. Sci.* **166**, 363 (2000).
- [Tau07] F.S. Tautz, *Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA*, *Prog. Surf. Sci.* **82**(9-12), 479 (2007).
- [Tem06] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, *Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate*, *Nature* **444**(7117), 350 (2006).
- [Tem08] R Temirov, S Soubatch, A Lassise, and F S Tautz, *Bonding and vibrational dynamics of a large π -conjugated molecule on a metal surface*, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**(22), 224010 (2008).
- [Ton11] Ralf Tonner, Persönliche Mitteilung (2011).
- [Ton14] R. Tonner, P. Rosenow, C. R. Braatz, and P. Jakob, *in preparation* (2014).
- [Umb95] E. Umbach, C. Seidel, J. Taborski, R. Li, and A. Soukopp, *Highly-Ordered Organic Adsorbates: Commensurate Superstructures, OMBE, and 1D Nanostructures*, *phys. stat. sol. (b)* **192**(2), 389 (1995).
- [Umb96] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink, *Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates*, *Appl. Phys. A* **63**(6), 565 (1996).
- [Wag10] C. Wagner, D. Kasemann, C. Golnik, R. Forker, M. Esslinger, K. Müllen, and T. Fritz, *Repulsion between molecules on a metal: Monolayers and submonolayers of hexa-peri-hexabenzocoronene on Au(111)*, *Phys. Rev. B* **81**(3), 035423 (2010).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Wur90] W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker, and D. Menzel, *Bonding, structure, and magnetism of physisorbed and chemisorbed O₂ on Pt(111)*, *Phys. Rev. Lett.* **65**(19), 2426 (1990).
- [Yam07] H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, and K. Seki, *Electronic structure at highly ordered organic/metal interfaces: Pentacene on Cu(110)*, *Phys. Rev. B* **76**(16), 165436 (2007).
- [Yan87] P. Yannoulis, R. Dudde, K.H. Frank, and E.E. Koch, *Orientation of aromatic hydrocarbons on metal surfaces as determined by nexafs*, *Surf. Sci.* **189/190**(0), 519 (1987).
- [Zah07] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrilă, and G. Salvan, *Electronic and Vibrational Spectroscopies Applied to Organic/Inorganic Interfaces*, *Chem. Rev.* **107**(4), 1161 (2007).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die in verschiedener Weise zum Gelingen meines Studiums und dieser Arbeit beigetragen haben:

Zunächst meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Jakob für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe promovieren zu können, für die Betreuung, für die ausführliche sofortige Beantwortung aller meiner fachlichen Fragen und für seine Teilnahme an so manchem nicht-universitären Begleitprogramm mit seinen Diplomanden und Doktoranden.

Meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Heimbrodt danke ich für das Interesse an meiner Arbeit. Unserem Kooperationspartner Ralf Tonner aus dem Fachbereich Chemie gilt mein Dank für die durchgeführten und veranschaulichten Rechnungen, die bearbeiteten Fragestellungen und die angenehme Weise der Kooperation sowie für die Mitgliedschaft in meiner Prüfungskommission.

Danke an Prof. Dr. Florian Gebhard für die spontane Bereitschaft, die Prüfungskommission wieder zu vervollständigen.

Den unverzichtbaren Mitarbeitern in der Elektronikwerkstatt und der Feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs danke ich dafür, dass sie nicht nur in Notfällen schnell zur Stelle waren, sondern auch bei jeglichen Aufträgen beratend tätig geworden sind bzw. die Lösung für abgegebene Probleme konstruiert und auch auf private Fragen bereitwillig Antworten gegeben haben. Stellvertretend sind hier der unvergessene Dr. Matthias Born für die Elektronikwerkstatt sowie Hermann Günther und Rainer Täubner für die Feinmechanische Werkstatt zu nennen.

Der gesamten Arbeitsgruppe Oberflächenphysik möchte ich für die schöne Zeit und auch für die gemeinsam verbrachten Veranstaltungen im Rahmen des Graduiertenkollegs danken.

Meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen danke ich für die positive Stimmung in der Gruppe, die zahllosen Tassen gemeinsam getrunkenen Kaffees und Tees, die Einzelgesprä-

che beim Warten auf die Stickstoffabfüllung und natürlich das schon genannte Begleitprogramm. Namentlich zu erwähnen sind dabei Gregor, mit dem ich viel Zeit im Labor verbracht habe, Sebastian, der mit mir schon lange das Büro teilt und Paweł, der als erster von uns sein Leben nach der Doktorarbeit begonnen hat und trotzdem noch ab und zu mit interessierter Nachfrage von sich hören lässt und motivierend auf mich einwirkt.

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Thomas danke ich für die Aufnahme in die Wandergruppe der theoretischen Physiker und die tolle Organisation der jährlichen Burgenwander-und-Wein-Wochenenden in Pfalz und Elsass sowie für die Mitgliedschaft in meiner Prüfungskommission.

Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Graduiertenkolleg 790 *Electron-electron interactions in solids* und dem Sonderforschungsbereich 1083 *Structure and dynamics of internal interfaces*.

Zuletzt möchte ich ganz besonders all diejenigen danken, die meine Schnittstelle zum echten Leben darstellen, und dabei auf das folgende Zitat Bezug nehmen:

„Der Deutsche soll alle Sprachen lernen, damit ihm zu Hause kein Fremder unbequem, aber er in der Fremde überall zu Hause sei.“

- Johann Wolfgang von Goethe -

Wir leben heute in einer multikulturellen, multikonfessionellen und glücklicherweise auch multidisziplinären Gesellschaft, die nicht an Staatsgrenzen endet. Sprache lässt sich in diesem Sinne auch auf interkulturelle und interkonfessionelle Kompetenzen erweitern und so sollen hier auch diejenigen genannt werden, die in den letzten Jahren besonders an der Erweiterung meines Horizonts beteiligt waren:

Meinen Freunden Eva, Marc und Helmut aus dem Gießener Teil der Indienpartnerschaft danke ich für die gute Zeit, die wir gemeinsam in Indien verbracht haben und dafür, dass wir uns auch hier weiterhin gerne und regelmäßig treffen.

Für das Eintauchen in die weltweite Ökumene und die vielen guten Gespräche danke ich meiner liebgewonnenen Korea-Reisegruppe, besonders denjenigen, mit denen ich den größten Teil der Zeit in Busan und auf dem Weg quer durchs Land verbracht habe. Ich hoffe, dass auch wir weiterhin in Kontakt bleiben werden!

Meiner Familie bin ich dankbar für die Unterstützung auf meinem bisherigen Weg, für die Anlässe, ab und zu früher aus dem Büro zu verschwinden und für die Demonstration, dass draußen tatsächlich die Zeit vergeht.